



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월13일
 (11) 등록번호 10-1657383
 (24) 등록일자 2016년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7013546
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월19일
 심사청구일자 2014년05월20일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0084227
 (43) 공개일자 2014년07월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070815
 (87) 국제공개번호 WO 2013/057289
 국제공개일자 2013년04월25일
 (30) 우선권주장
 PCT/CN2011/001753 2011년10월21일 중국(CN)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070085161 A
 Weidong Liu 외 2, Di(ethylene glycol) vinyl ether: a highly efficient deactivating reagent for olefin methathesis catalysts, Tetrahedron Letters, Vol.50, pp.6103-6105(2009)

(73) 특허권자
 란세스 도이치란트 게엠베하
 독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
 (72) 발명자
 오브레흐트, 베르네르
 독일 47447 피르스 비토펜스트라쎄 4
 다피드, 사라
 독일 41539 도르마겐 회헨베르크 22
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 **그럽스-호베이다 유형의 착물 및 말단 올레핀을 포함하는 촉매 조성물 및 니트릴 고무의 수소화를 위한 그의 용도**

(57) 요약

본 발명은, 그럽스-호베이다, 그렐라 또는 잔 유형의 루테늄 또는 오스뮴 기재의 착물 촉매 및 하나 이상의 비닐기, 바람직하게는 에틸 비닐 에테르를 포함하는 특정 조촉매를 기재로 하는 신규한 촉매 조성물, 및 바람직하게는 수소화 단계에서와 동일한 착물 촉매를 사용하는 복분해 단계가 선행되는, 이러한 촉매 조성물의 존재 하에서의 니트릴 고무의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

리우, 청춘

중국 266101 산둥 칭다오 라오 산 디스트릭트 송
링 로드 189 빌딩 4 유닛 1 룸 402

웨이, 젠리

중국 266061 산둥 칭다오 라오 산 디스트릭트 쉰
젠 로드 180 빌딩 17 유닛 3 룸 301

명세서

청구범위

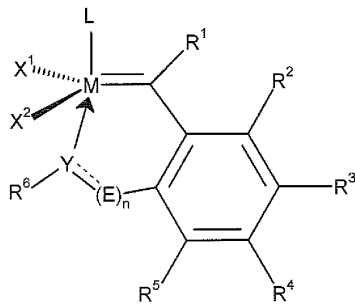
청구항 1

하기 화학식 A를 갖는 착물 촉매를

하기 화학식 1을 갖거나 또는 하기 화학식 (cocat-35), (cocat-37) 및 (cocat-38) 중 하나의 조촉매인, 적어도 하나의 조촉매와

1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시킴으로써 수득가능한 촉매 조성물.

<화학식 A>



상기 식에서,

M은 루테튬 또는 오스뮴이고,

X¹ 및 X²는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술폰닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술피닐을 나타내고,

L은 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 술포네이트, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르, 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드로 이루어진 군으로부터 선택되는, X¹과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,

R¹은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이고,

R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일 또는 상이하고, 각각 수소 또는 유기 또는 무기 치환기이고,

R⁶은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, -C(=O)R, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -C(=S)R, -C(=S)SR, -C(=S)OR, -C(=S)N(R)₂, -S(=O)₂N(R)₂, -S(=O)₂R, -S(=O)R, 또는 Y에 결합된 탄소 원자에 인접한 C=O 또는 C=S 구조 요소를 함유하는 기이고,

n은 0 또는 1이고,

여기서, n = 1인 경우, 요소 Y⁻⁻⁻(E)_n은, Y 및 (E)_n이 단일 결합에 의해 또는 이중 결합에 의해 연결된 것을 의미하고, 여기서

(i) Y 및 (E)_n이 단일 결합에 의해 연결된 경우,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고,

E는 CH₂이거나, 또는

(ii) Y 및 (E)_n이 이중 결합에 의해 연결된 경우,

Y는 N 또는 P이고,

E는 CH이고,

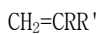
n = 0인 경우,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고, 상기 화학식 A에 도시된 페닐 모이어티에 단일 결합에 의해 직접 연결되고,

여기서, 화학식 A의 상기 모든 경우에,

R은 수소 또는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이다.

<화학식 1>



상기 식에서, R 및 R'는 동일 또는 상이하고,

수소, 또는

OR¹ (여기서, R¹은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴, C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_n-X]_mR², -[(CH₂)_n-X]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,

여기서,

X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR²를 의미하고,

R²는 동일 또는 상이하고, H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고,

R³은 동일 또는 상이하고, C₁-C₈ 알킬 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,

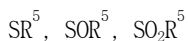
R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,

n은 1 내지 5의 범위이고,

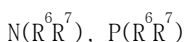
m은 1 내지 10의 범위이고,

p는 0 내지 5의 범위이거나, 또는

대안적으로, R 및 R' 둘 다가 OR¹ 기를 나타내는 경우, 두 R¹이 서로 연결되어 함께 2가 기 -(C(R²)₂)_q- (여기서, q는 2, 3 또는 4이고, R²는 동일 또는 상이하고, 상기 정의된 의미를 가짐)를 나타낼 수 있음), 또는



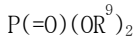
(여기서, R⁵는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타냄), 또는



(여기서, R⁶ 및 R⁷은 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, -C(=O)(R²)를 의미하거나, 또는

대안적으로, R⁶ 및 R⁷은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, N-R⁸ 또는 P-R⁸ (여기서, R⁸은 알킬,

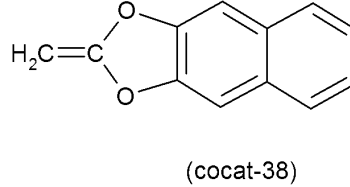
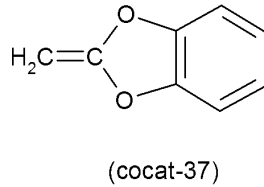
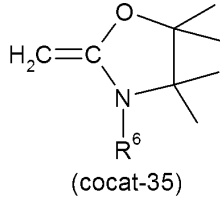
시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이어티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는



(여기서, R⁹는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴, 헤테로아릴을 의미함)

를 의미하되, 단 화학식 1에서 R 및 R' 둘 다가 동시에 수소를 나타내어서는 안된다.

<화학식 (cocat-35), (cocat-37), 및 (cocat-38)>



청구항 2

제1항에 있어서,

R이 수소이고, R'가

OR¹ (여기서, R¹은 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알킬닐, C₆-C₂₄-아릴, C₆-C₂₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_nX]_mR², -[(CH₂)_nX]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,

여기서,

X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR²이고,

R²는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알킬닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₃-C₂₀-헤테로아릴을 나타내고,

R³은 동일 또는 상이하고, C₁-C₄ 알킬 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,

R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,

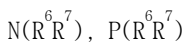
n은 1 내지 4의 범위이고,

m은 1 내지 5의 범위이고,

p는 0 내지 5의 범위임),



(여기서, R⁵는 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알킬닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 나타냄),



(여기서, R⁶ 및 R⁷은 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알킬닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²)를 의미하거나, 또는

대안적으로, R⁶ 및 R⁷은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의

탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, N-R⁸ 또는 P-R⁸ (여기서, R⁸은 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이머티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는 P(=O)(OR⁹)₂

(여기서, R⁹는 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)

를 의미하는 것인, 화학식 1을 갖는 하나의 조촉매가 사용된 것인 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R 및 R'가 동일 또는 상이하고,

OR¹ (여기서, R¹은 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₆-C₂₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_nX]_mR², -[(CH₂)_nX]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,

여기서,

X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR²이고,

R²는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₃-C₂₀-헤테로아릴을 나타내고,

R³은 동일 또는 상이하고, C₁-C₄ 알킬 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,

R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,

n은 1 내지 4의 범위이고,

m은 1 내지 5의 범위이고,

p는 0 내지 5의 범위이고,

대안적으로, R 및 R' 둘 다가 OR¹ 기를 나타내는 경우, 두 R¹이 서로 연결되어 함께 2가 기 -(C(R²))₂)_q- (여기서, q는 2, 3 또는 4이고, R²는 동일 또는 상이하고, 상기 정의된 의미를 가짐)를 나타낼 수 있음),

SR⁵, SOR⁵, SO₂R⁵

(여기서, R⁵는 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 나타냄),

N(R⁶R⁷), P(R⁶R⁷)

(여기서, R⁶ 및 R⁷은 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²)를 의미하거나, 또는

대안적으로, R⁶ 및 R⁷은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의

탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, N-R⁸ 또는 P-R⁸ (여기서, R⁸은 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이머티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는 P(=O)(OR⁹)₂

(여기서, R⁹는 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)

를 의미하는 것인, 화학식 1을 갖는 하나의 조촉매가 사용된 것인 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

R이 수소이고, R'가

OR¹ (여기서, R¹은 C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐, -C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_nO]_mR², -[(CH₂)_nO]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,

여기서,

R²는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₆-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐을 나타내고,

R³은 동일 또는 상이하고, 메틸, 에틸 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,

R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,

n은 1 또는 2이고,

m은 1, 2 또는 3이고,

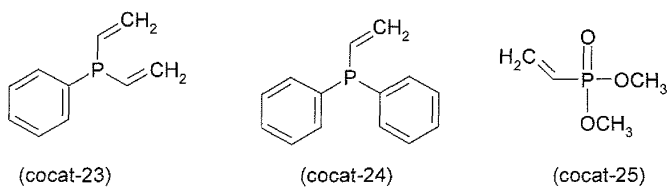
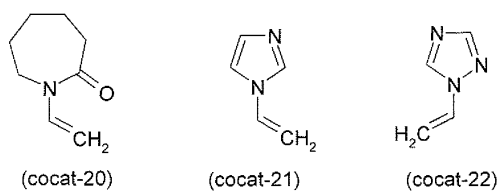
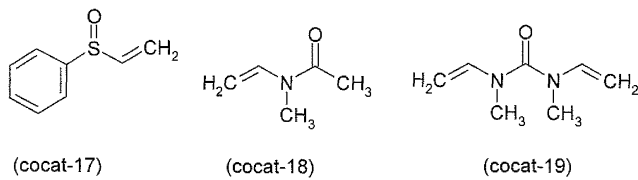
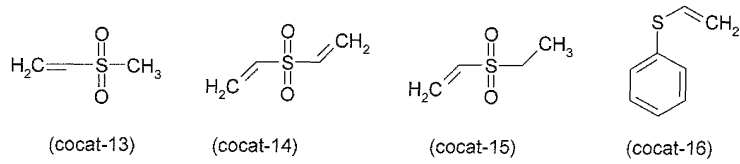
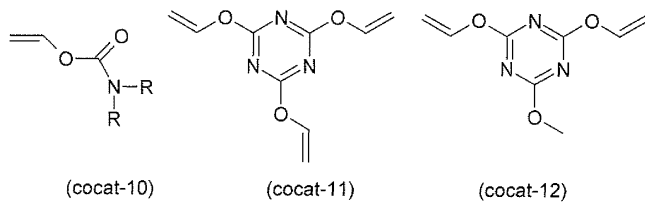
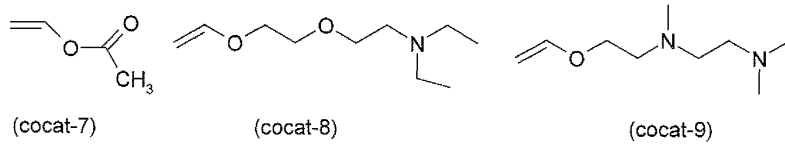
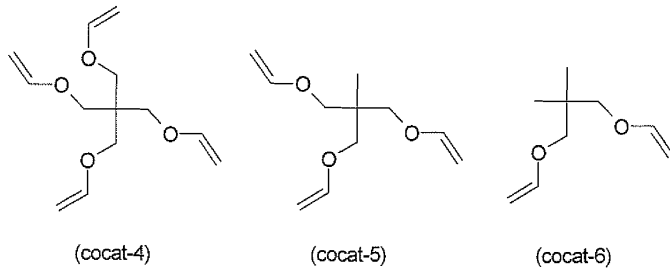
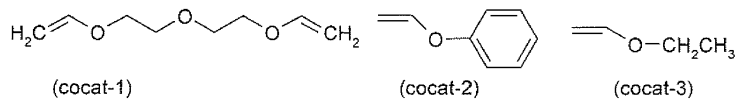
p는 0, 1 또는 3임)

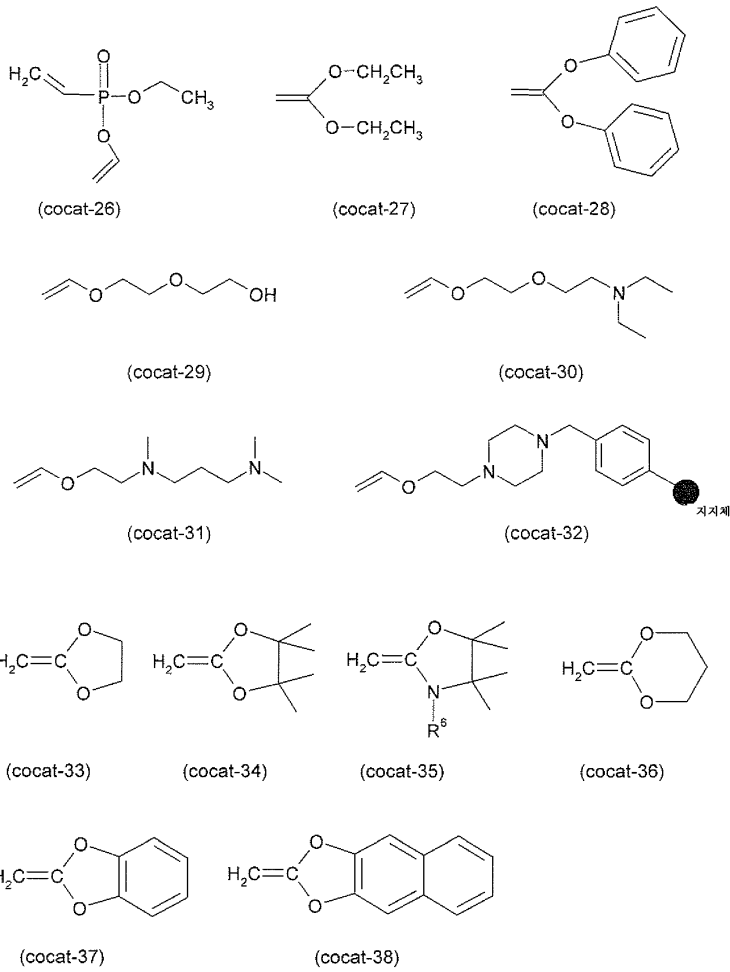
을 나타내는 것인, 화학식 1을 갖는 하나의 조촉매가 사용된 것인 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 조촉매가 하기 화학식 (cocat-1) 내지 (cocat-38)로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

<화학식 (cocat-1) 내지 (cocat-38)>

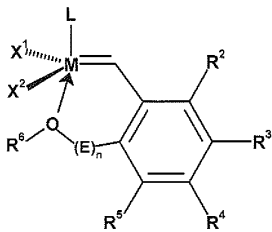




청구항 6

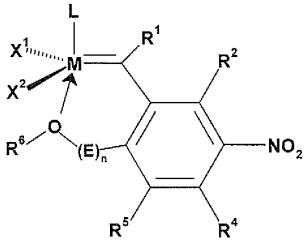
제1항에 있어서, (i) 하기 화학식 A1의 촉매, (ii) 하기 화학식 A2의 촉매, (iii) 하기 화학식 A3의 촉매, (iv) 하기 화학식 A4의 촉매, (v) 하기 화학식 A5의 촉매, (vi) 하기 화학식 A6의 촉매 및 (vii) 하기 화학식 A7의 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 촉매가 사용된 것인 촉매 조성물.

<화학식 A1>



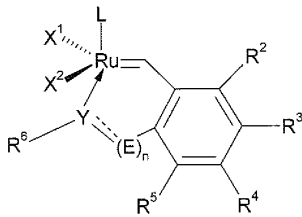
(상기 식에서, M, L, X¹, X², R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, n 및 E는 제1항에서 화학식 A에 대해 언급된 의미를 가질 수 있음)

<화학식 A2>



(상기 식에서, M, L, X¹, X², R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, n 및 E는 제1항에서 화학식 A에 대해 언급된 일반적인 의미를 가짐)

<화학식 A3>



(상기 식에서,

X¹ 및 X²는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐을 의미하고,

L은 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 술포네이트, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르, 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드로 이루어진 군으로부터 선택되는, X¹과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,

R³은 클로로, 플루오로, 브로모, -C(=O)R, -C(=O)OR, -OC(=O)R, -C(=O)N(R)₂, -C(=S)R, -C(=S)SR, -C(=S)OR, -C(=S)N(R)₂, -S(=O)₂N(R)₂, -S(=O)₂R 또는 -S(=O)R이고,

R⁴는 H, 할로젠, 니트로, 시아노, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₂₀ 알콕시, C₁-C₂₀ 알킬티오, -Si(R)₃, -O-Si(R)₃, C₆-C₂₀ 아릴, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로아릴, -C(=O)R, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -C(=S)R, -C(=S)SR, -C(=S)OR, -C(=S)N(R)₂, -S(=O)₂N(R)₂, -S(=O)₂R 또는 -S(=O)R이고,

R² 및 R⁵는 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₂₀ 알콕시, C₁-C₂₀ 알킬티오, -Si(R)₃, -O-Si(R)₃, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₆-C₂₀ 아릴, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로아릴, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂ 또는 -SO₂N(R)₂이고,

R⁶은 H, C₁-C₂₀ 알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로아릴, -C(=O)R, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -SO₂N(R)₂ 또는 -N(SO₂-R)₂, -S(=O)R 또는 -S(=O)₂R이고,

n은 0 또는 1이고,

여기서, $n = 1$ 인 경우, 요소 $Y^{---}(E)_n$ 은, Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 또는 이중 결합에 의해 연결된 것을 의미하고, 여기서

(i) Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 연결된 경우,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고,

E는 CH_2 이거나, 또는

(ii) Y 및 $(E)_n$ 이 이중 결합에 의해 연결된 경우,

Y는 N 또는 P이고,

E는 CH이고,

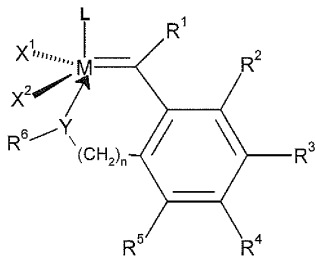
$n = 0$ 인 경우,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고, 상기 화학식 A3에 도시된 페닐 모이어티에 단일 결합에 의해 직접 연결되고,

여기서, 화학식 A3의 상기 모든 경우에,

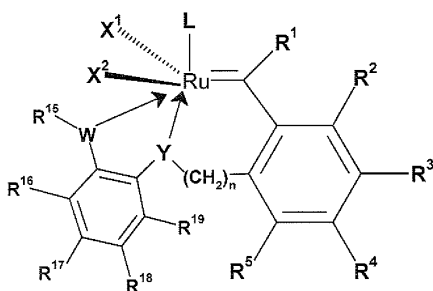
R은 동일 또는 상이하고, H, C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{10} -시클로알킬, C_2 - C_{16} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴 또는 C_2 - C_{24} -헤테로아릴을 의미하거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있음)

<화학식 A4>



(상기 식에서, M, L, Y, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 n은 화학식 A에 대해 주어진 의미를 가짐)

<화학식 A5>



(상기 식에서,

Y는 산소 (O) 또는 -NR (여기서, R은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타냄)이고,

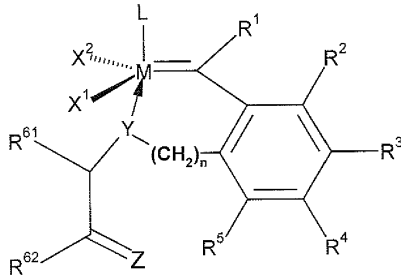
W는 산소 (O) 또는 NR^7 (여기서, R^7 은 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬임)이고,

R^{15} 는 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고,

R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로겐, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고,

L , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 n 은 화학식 A에 대해 주어진 의미를 가짐)

<화학식 A6>



(상기 식에서,

M 은 루테튬 또는 오스뮴이고,

Z 는 산소 (O) 또는 황 (S)이고,

Y 는 산소 (O), 황 (S), $N-R^7$ 또는 $P-R^7$ (여기서, R^7 은 하기에 기재되는 의미를 가짐)이고,

X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이한 리간드이고,

R^1 은 H, 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴이고,

R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 치환기이고,

R^{61} 은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있고,

R^{62} 은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있거나,

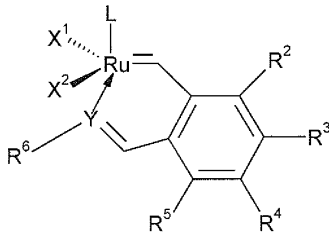
또는 대안적으로, R^{61} 및 R^{62} 는 이들이 결합되어 있는 2개의 인접한 탄소 원자와 함께 시클릭 구조를 형성할 수 있고,

L 은 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 술폰네이트, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르, 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드로 이루어진 군으로부터 선택되는 리간드이고,

R^7 은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있고,

n 은 0 또는 1임)

<화학식 A7>



(상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30} -알킬, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_3-C_{20} -알킬디케토네이트, C_6-C_{24} -아릴디케토네이트, C_1-C_{20} -카르복실레이트, C_1-C_{20} -알킬술포네이트, C_6-C_{24} -아릴술포네이트, C_1-C_{20} -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술포닐을 의미하고,

L은 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티벤, 에테르, 아민, 아마이드, 술포네이트, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르, 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드로 이루어진 군으로부터 선택되는, X^1 과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,

Y는 NR 또는 PR이고,

R^3 은 클로로, 플루오로, 브로모, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-OC(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,

R^4 는 H, 할로젠, 니트로, 시아노, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,

R^2 및 R^5 는 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,

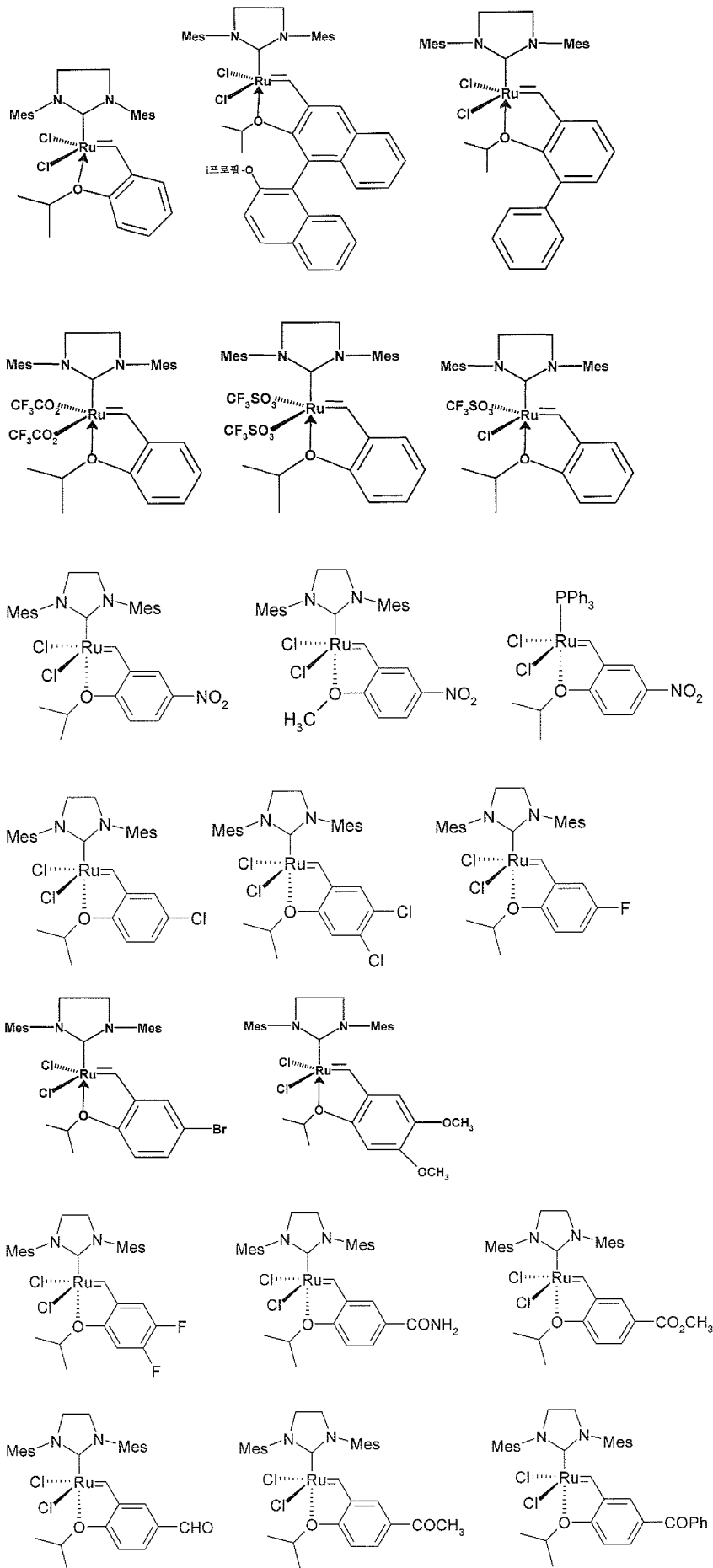
R^6 은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$, $-N(SO_2-R)_2$, $-S(=O)R$ 또는 $-S(=O)_2R$ 이고,

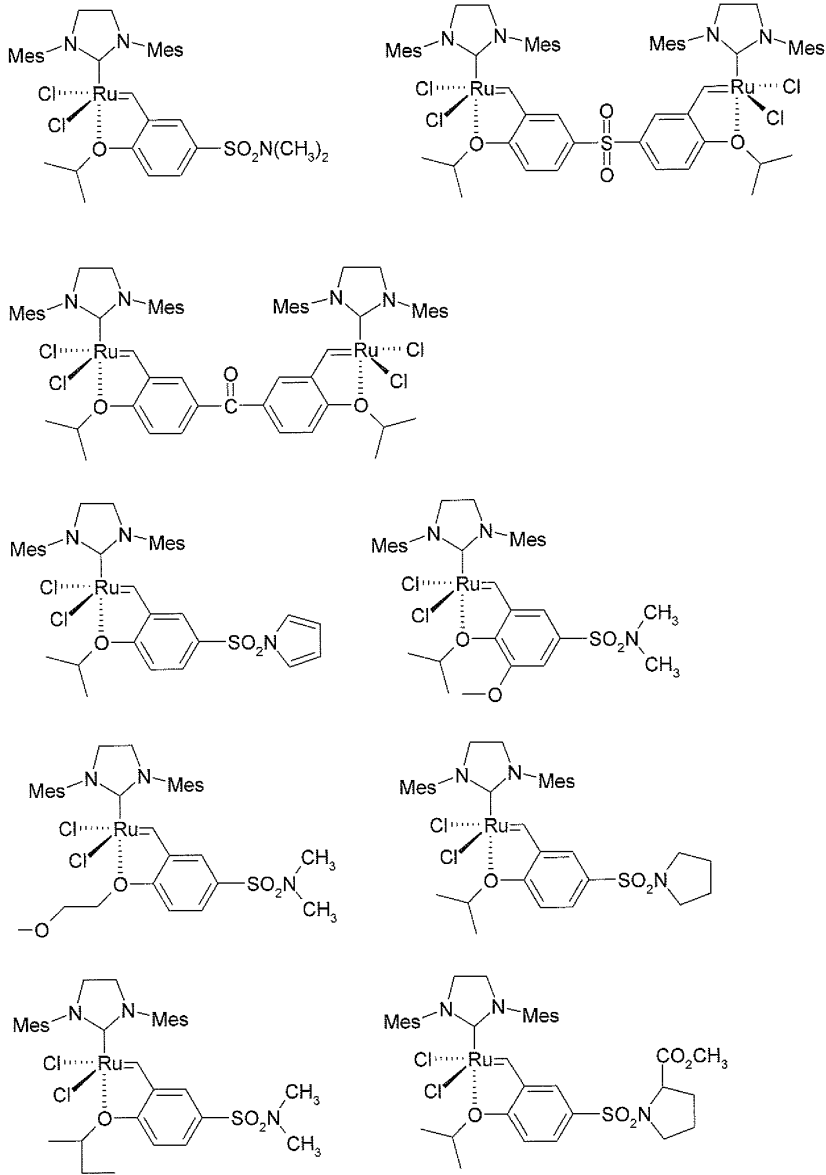
여기서, 화학식 A7의 상기 모든 경우에,

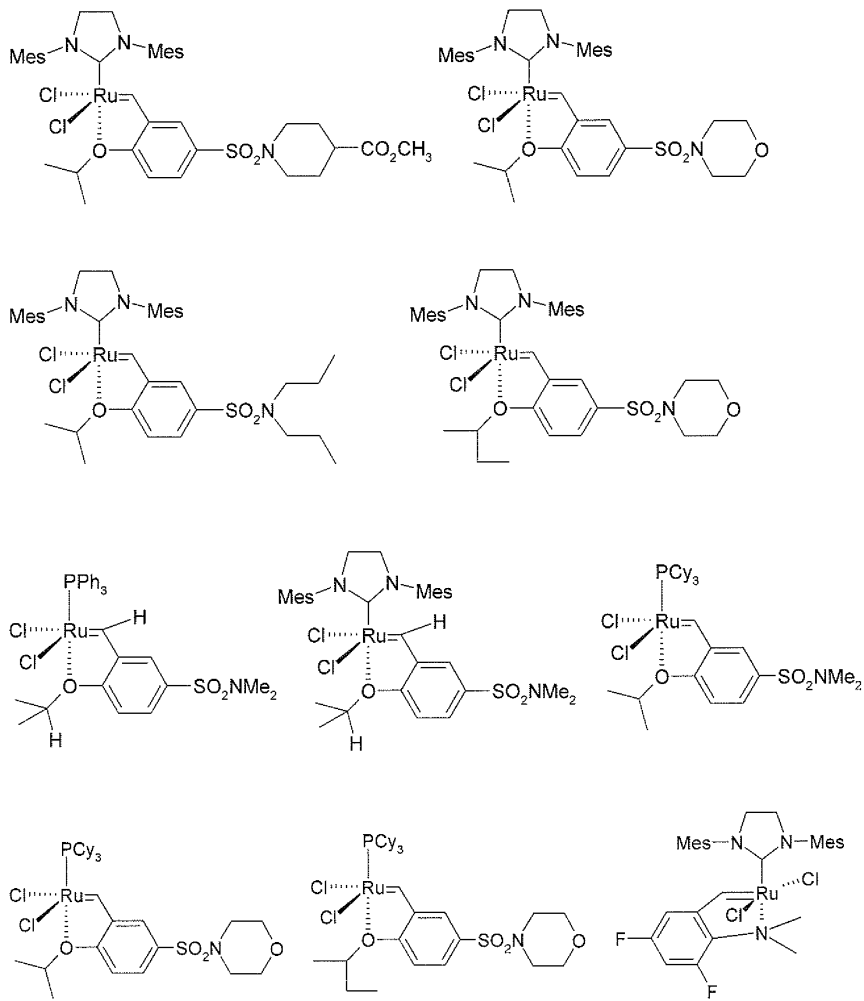
R은 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_2-C_{24} -헤테로아릴을 의미하거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있음)

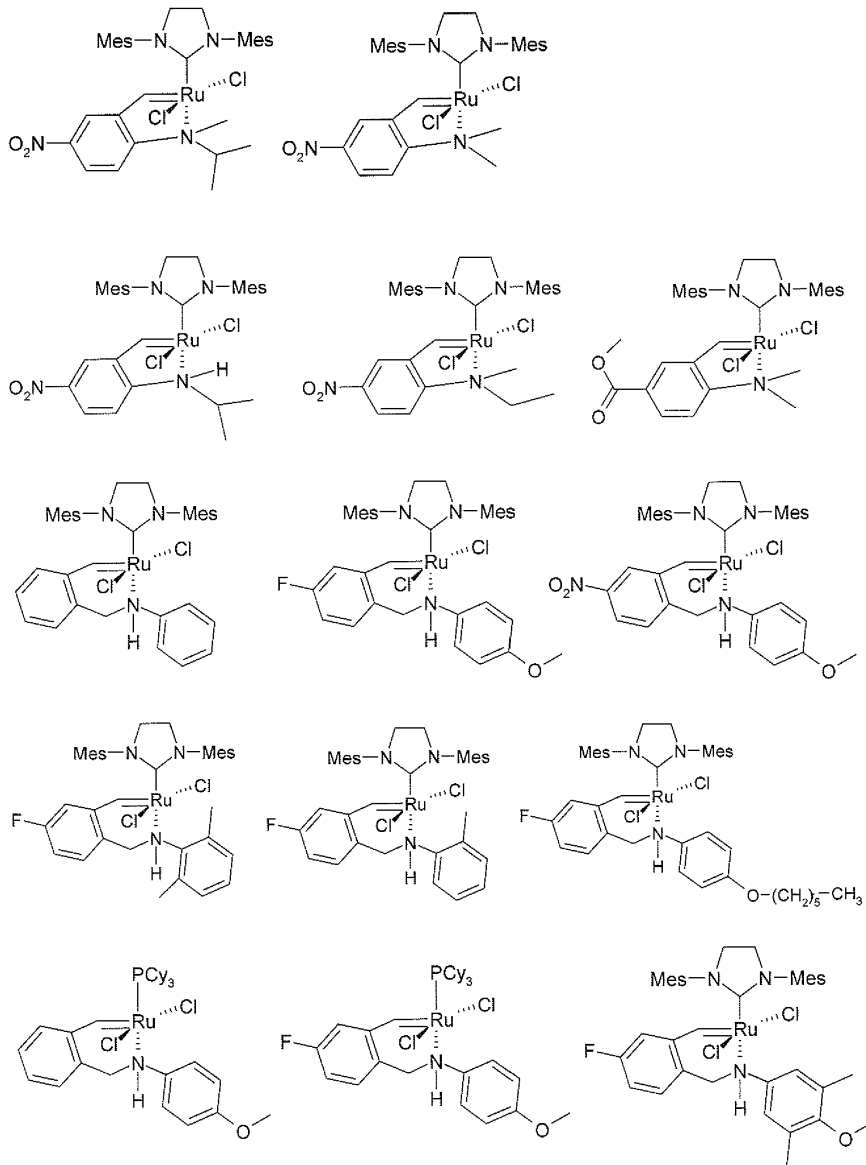
청구항 7

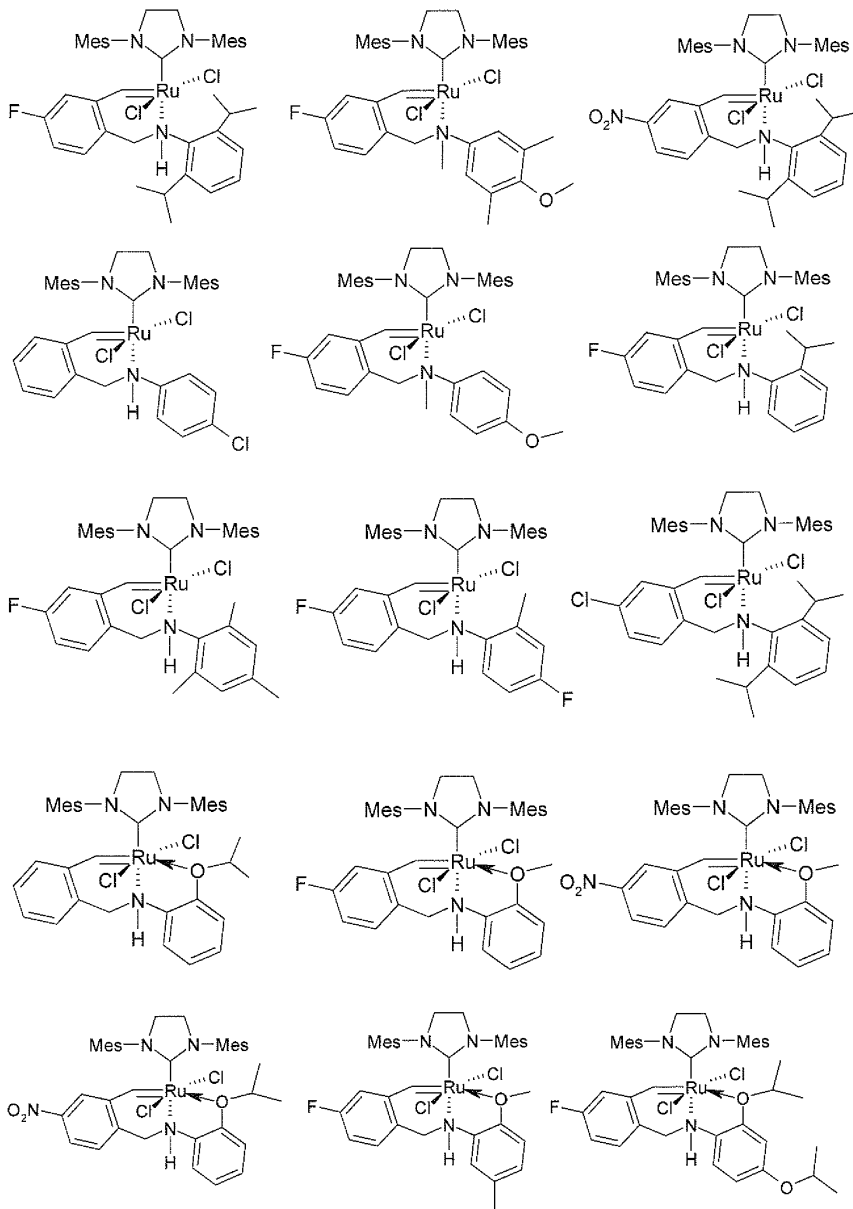
제1항에 있어서, 촉매가 하기에 나타낸 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐이고, Ph는 페닐인 촉매 조성물.

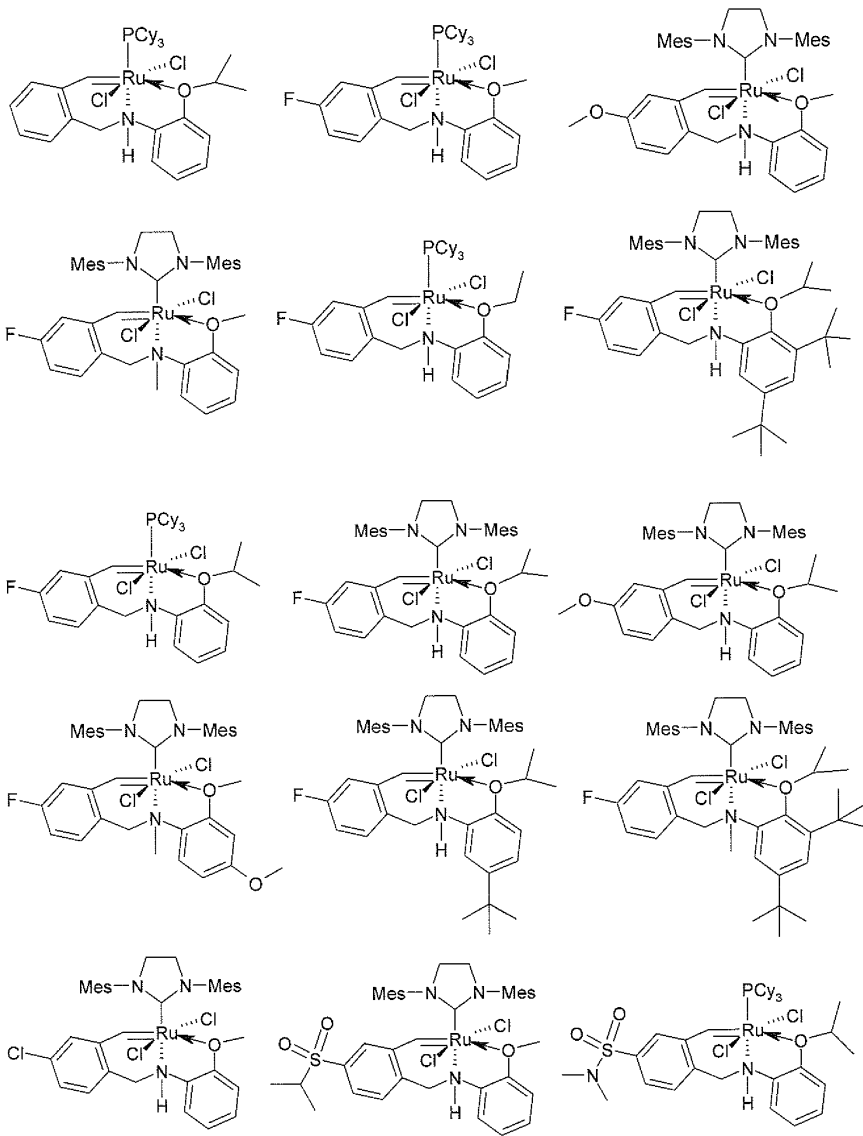


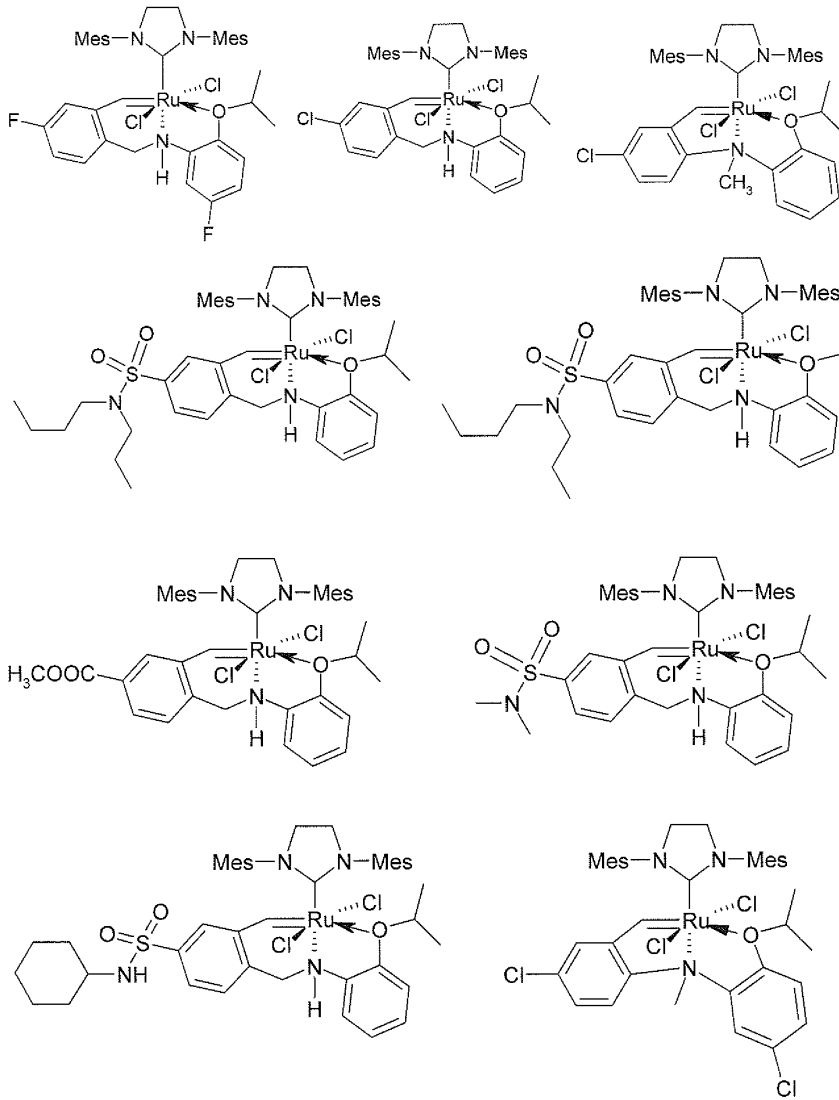


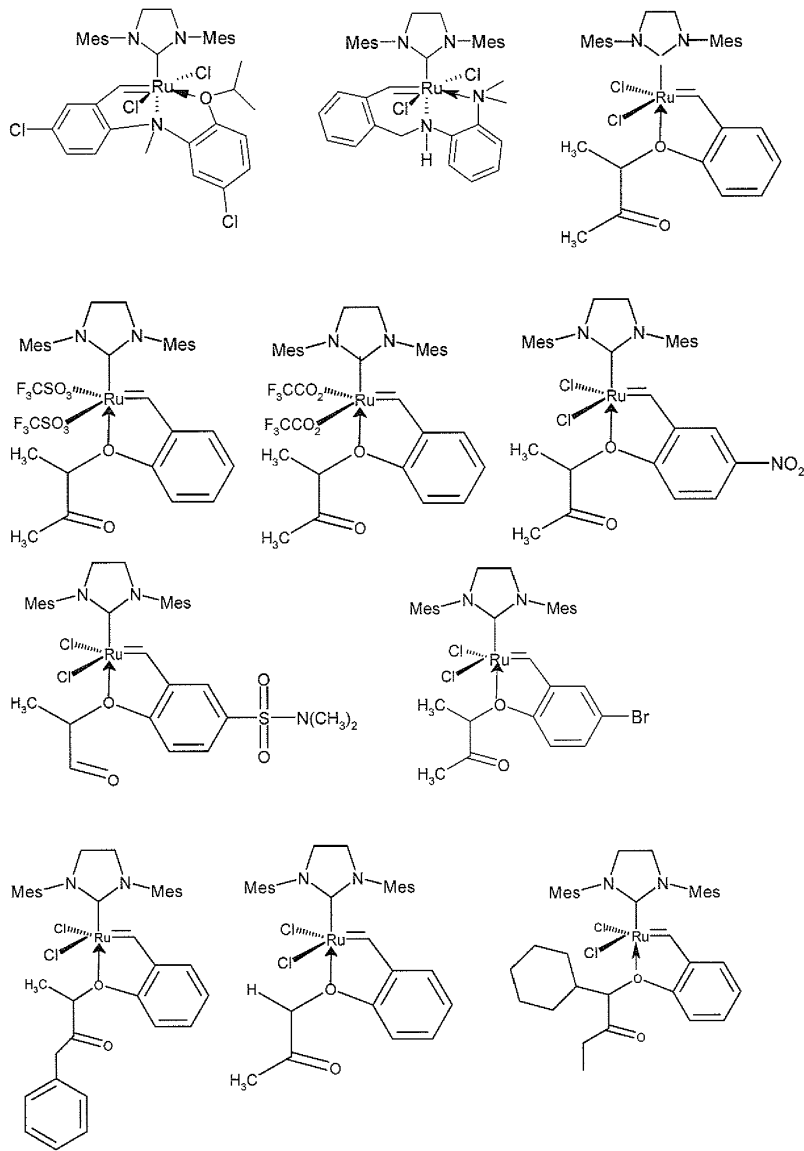


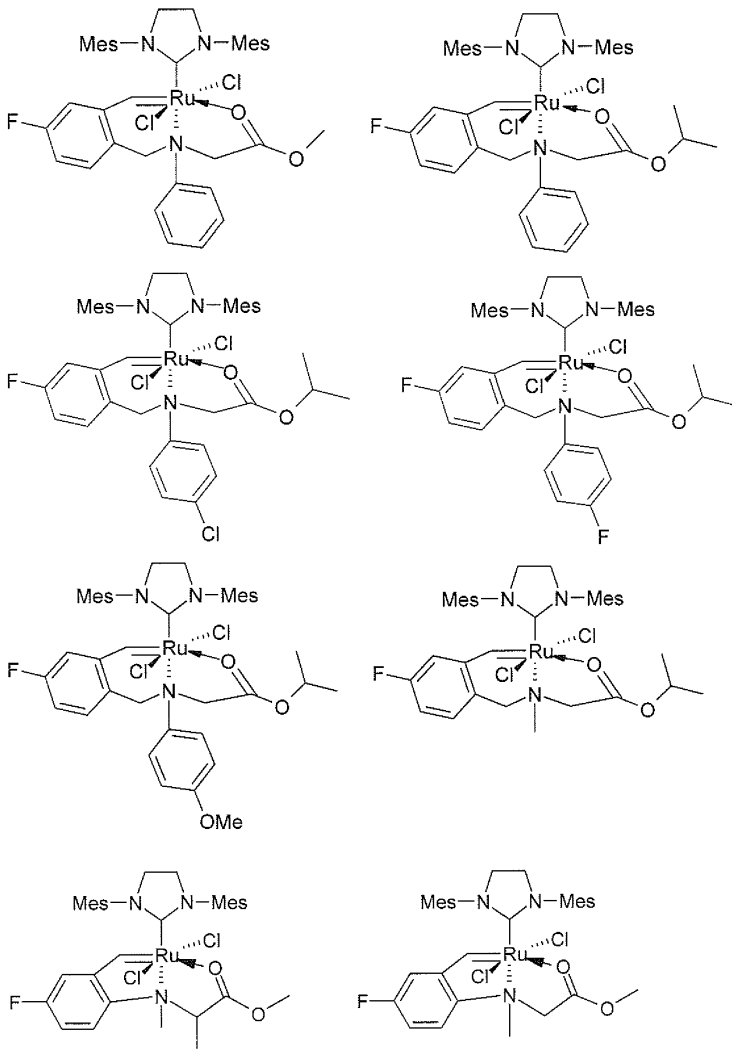


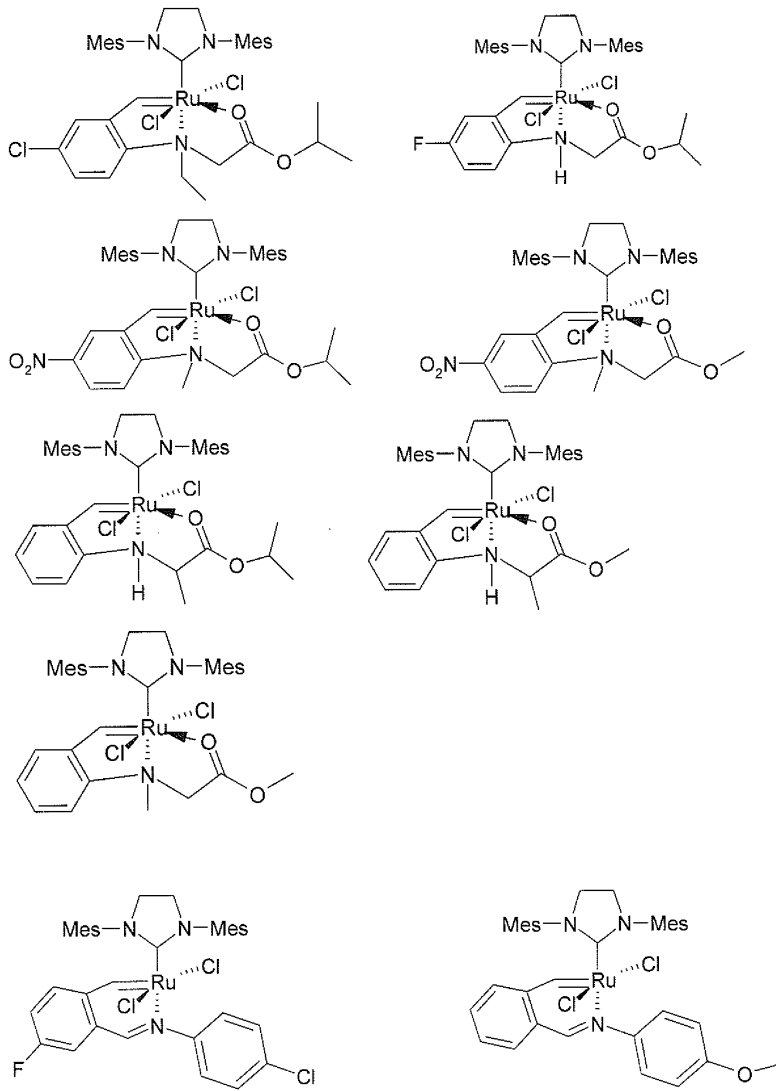


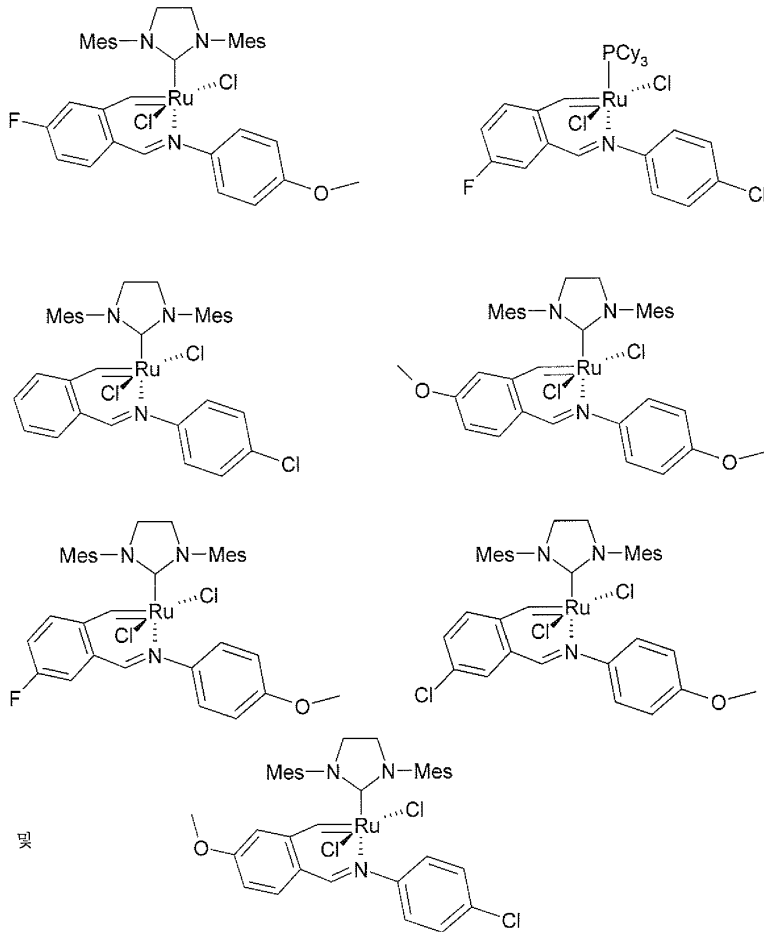












청구항 8

- a) 제1항에 따른 착물 촉매를 제1항에 따른 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시킴으로써 촉매 조성물을 제조하고, 그 후
- b) 단계 a)에서 형성된 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것을 포함하는, 니트릴 고무의 수소화 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 a)를 -20℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 니트릴 고무의 수소화 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 단계 a)에서 착물 촉매 대 조촉매의 비율이 1 : (25 내지 475)인 니트릴 고무의 수소화 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 단계 b)에서 수소화를 60℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서, 및 0.5 MPa 내지 35 MPa 범위의 수소압에서 수행하는 것인 니트릴 고무의 수소화 방법.

청구항 12

먼저 니트릴 고무를 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 제1항에 따른 착물 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 복분해 반응에서 니트릴 고무를 분자량 분해시키고, 이어서

- a) 복분해 반응 후 얻어진 반응 혼합물 중에 존재하는 착물 촉매를 제1항에 따른 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하고, 그 후
- b) 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것인

수소화된 니트릴 고무의 제조 방법.

청구항 13

먼저 니트릴 고무를 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 제6항에 따른 착물 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 복분해 반응에서 니트릴 고무를 분자량 분해시키고, 이어서

- a) 복분해 반응 후 얻어진 반응 혼합물 중에 존재하는 착물 촉매를 제1항에 따른 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하고, 그 후
- b) 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것인

수소화된 니트릴 고무의 제조 방법.

청구항 14

먼저 니트릴 고무를 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 제7항에 따른 착물 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 복분해 반응에서 니트릴 고무를 분자량 분해시키고, 이어서

- a) 복분해 반응 후 얻어진 반응 혼합물 중에 존재하는 착물 촉매를 제1항에 따른 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하고, 그 후
- b) 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것인

수소화된 니트릴 고무의 제조 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정 몰비의, 복분해 활성을 갖는 루테튬 또는 오스뮴 기체의 착물 촉매 및 특정 조촉매를 기재로 하는 신규한 촉매 조성물 및 이러한 신규한 촉매 조성물의 존재 하에서의 니트릴 고무의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용어 "아크릴로니트릴-부타디엔 고무" 또는 "니트릴 고무" (또한, 간단히 "NBR"이라 불림)는 광범위하게 해석되며, 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴, 하나 이상의 공액 디엔, 및 요망되는 경우, 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 공중합체 또는 삼원공중합체인 고무를 지칭한다.

[0003] 수소화된 NBR (또한, 간단히 "HNBR"로서 언급됨)은, 상업적으로 NBR의 수소화에 의해 제조된다. 따라서, 디엔 기체의 중합체에서의 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화는 중합체 사슬 내의 니트릴 기 및 다른 관능기 (다른 공중합성 단량체가 중합체 사슬 내에 도입된 경우, 예컨대 카르복실 기)에 영향을 주지 않으면서 수행되어야 한다.

[0004] HNBR은 매우 우수한 내열성, 탁월한 내오존성 및 내약품성 및 또한 탁월한 내유성을 갖는 특수 고무이다. HNBR의 상기 언급된 물리적 및 화학적 특성은 매우 우수한 기계적 특성, 특히 높은 내마모성과 관련된다. 이러한 이유로, HNBR은 다양한 분야에서 폭넓은 용도를 갖는다. HNBR은, 예를 들어, 자동차 분야에서의 시일, 호스, 벨트 및 댐핑 부재에, 또한 석유 탐사 분야에서의 고정자, 유정 시일 및 밸브 시일에, 및 또한 항공기 산업, 전자기술 산업, 기계 공학 및 조선학에서의 수많은 부품에 사용된다. 95% 초과와 수소화 전환율, 또는 수소화 반응 동안 가교 없이 <5%의 잔류 이중 결합 (RDB) 함량, 및 생성된 HNBR 중 약 2.5% 미만의 겔 수준이, 이들 분야에서 HNBR의 고성능 적용을 보장하고 최종 생성물의 탁월한 가공성을 보증하는 한계점이다.

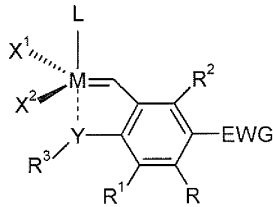
[0005] HNBR 중 공중합된 디엔 단위의 수소화도는 50 내지 100%의 범위에서 다양할 수 있지만, 요망되는 수소화도는 약 80 내지 약 100%, 바람직하게는 약 90 내지 약 99.9%이다. HNBR의 상업적 등급은 전형적으로 18% 미만의 잔류

불포화도 및 대략적으로 약 50% 이하의 아크릴로니트릴 함량을 갖는다.

- [0006] 균질 또는 불균질 수소화 촉매를 사용하여 NBR의 수소화를 수행할 수 있다. 사용되는 촉매는 통상적으로 로듐, 루테튬 또는 팔라듐을 기재로 한 것이지만, 백금, 이리듐, 레늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 금속으로서 또는 바람직하게는 금속 화합물 형태로 사용할 수도 있다 (예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조). 균질 상에서의 수소화에 적합한 촉매 및 용매는 DE-A-25 39 132 및 EP-A-0 471 250으로부터 공지되어 있다.
- [0007] 또한, 상업적 목적상, NBR의 수소화에 의한 HNBR의 제조는, 종종 로듐 또는 팔라듐을 기재로 하는 불균질 또는 균질 전이 금속 촉매를 사용함으로써 유기 용매 중에서 수행된다. 이러한 방법은 촉매 금속에 대한 고가 및 촉매 금속 제거/재순환에 관련된 비용과 같은 결점을 갖는다. 이에 따라, 오스뮴 및 루테튬과 같은 보다 저렴한 귀금속을 기재로 하는 대안적 촉매가 연구 및 개발되었다.
- [0008] 대안적 NBR 수소화 방법은 Os 기재의 촉매를 사용하여 수행될 수 있다. NBR 수소화에 탁월하게 적합한 하나의 촉매는 문헌 [Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(11), 4253-4261]에 기재된 바와 같은 OsHCl(CO)(O₂)(PCy₃)₂이다. 이 촉매를 사용한 수소화의 속도는, 연구된 반응 조건의 전체 범위에 걸쳐 윌킨슨(Wilkinson) 촉매 (RhCl(PPh₃)₃)에 의해 제조된 것들에 비해 더 우수하다.
- [0009] Ru 기재의 착물 또한 중합체 용액 수소화에 있어 우수한 촉매이고, Ru 금속에 대한 가격은 보다 더 저렴하다. Ru-PPh₃ 착물 및 RuHCl(CO)L₂ (L은 벌키 포스핀임) 촉매 시스템은 문헌 [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 126(2-3), 115-131]에 개시된 바와 같이 NBR의 정량적 수소화를 유도한다. 이러한 수소화 동안, 촉매 활성을 유지하기 위해 유리 포스핀 리간드를 첨가할 필요가 없다. 그러나, 이들은 겔 형성을 일으키는 경향이 있고, 수소화 동안 어느 정도의 가교를 초래할 수 있다.
- [0010] 그러나, 상기 언급된 이들 Os 또는 Ru 촉매는, 복분해 반응에 대해서는 아니면서, 수소화에 대해서만 활성인 촉매이다. 따라서, 이들 유형의 Os 또는 Ru 촉매는 감소된 분자량을 갖는 NBR을 생성하는 NBR 복분해/분해에 사용될 수 없다.
- [0011] HNBR 제조에 있어 또 다른 문제는, 상업적으로 입수가 가능한 NBR의 직접적 수소화에 의해서는 낮은 무니(Mooney) 점도를 갖는 HNBR을 제조하기가 어렵다는 것이다. 비교적 높은 무니 점도는 HNBR의 가공성에 제약을 준다. 많은 용도에서, 이상적으로는 보다 낮은 분자량 및 보다 낮은 무니 점도를 갖는 HNBR 등급이 사용된다. 이는 가공성에 있어 결정적인 개선을 제공한다.
- [0012] 오랫동안, 주로 하기와 같은 두가지 이유로, 확립된 직접적 NBR 수소화 방법에 의해서는 55 미만 범위의 무니 점도 (ML1+4, 100°C에서)에 상응하는 낮은 물 질량을 갖는 또는 약 Mw < 200,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 HNBR을 대규모로 제조하는 것이 가능하지 않았다: 첫째로, NBR의 수소화 동안 무니 점도의 급격한 증가가 일어나고, 이는 상당히 증가된 무니 점도를 갖는 HNBR 중합체가 얻어진다는 것을 의미한다. 무니 증가 비율 (MIR)은 NBR 등급, 수소화 수준 및 NBR 공급원료의 성질에 따라 일반적으로 약 2 또는 심지어 그 초과이다. 따라서, 시판되는 HNBR의 무니 점도 범위는 NBR 출발 물질의 무니 점도의 하한에 의해 제한된다. 둘째로, 수소화에 사용되는 NBR 공급원료의 물 질량은 자유롭게 감소될 수 없는데, 이는 이용가능한 NBR 산업적 플랜트에서의 다른 방식의 후처리는 고무가 매우 점착성이어서 더이상 가능하지 않기 때문이다. 확립된 산업적 플랜트에서 쉽게 후처리될 수 있는 NBR 공급원료의 최저 무니 점도는 약 30 무니 단위 (ML1+4, 100°C에서)의 범위이다. 이러한 NBR 공급원료를 사용하여 얻어진 수소화된 니트릴 고무의 무니 점도는 55 무니 단위 (ML1+4, 100°C에서) 정도이다. 무니 점도는 ASTM 표준 D 1646에 따라 측정된다.
- [0013] 보다 최근의 선행 기술에서, 상기 문제는, 분해에 의해 수소화 전에 니트릴 고무의 분자량을 30 무니 단위 미만의 무니 점도 (ML1+4, 100°C에서) 또는 Mw < 200000 g/mol의 중량 평균 분자량으로 감소시킴으로써 해결된다. 분자량 감소는 복분해 촉매의 존재 하에 NBR의 복분해에 의해 달성된다. WO-A-02/100905 및 WO-A-02/100941에는, 예를 들어 올레핀 복분해에 의한 니트릴 고무 출발 중합체의 분해 및 후속 수소화를 포함하는 방법이 기재되어 있다. 제1 단계에서 니트릴 고무는 코-올레핀 및 오스뮴, 루테튬, 몰리브데넘 또는 텅스텐 착물 기재의 특정 촉매의 존재 하에 반응하고, 제2 단계에서 수소화된다. 얻어진 수소화된 니트릴 고무는 30,000 내지 250,000 범위의 중량 평균 분자량 (Mw), 3 내지 50 범위의 무니 점도 (ML 1+4, 100°C에서) 및 2.5 미만의 다분산 지수 PDI를 가질 수 있다. 복분해 반응은, 분해 반응이 완료된 후 분해된 니트릴 고무가 용매로부터 반드시 분리되어야 할 필요가 없도록, 유리하게는 후속 수소화와 동일한 용매 중에서 수행된다. 니트릴 고무의 복분해

에 대해서는, 예를 들어 그럽스(Grubbs) I (벤질리덴 비스(트리시클로헥실포스핀) 디클로로 루테늄), 그럽스 II (벤질리덴 [1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴]트리시클로헥실포스핀 디클로로 루테늄), 그럽스 III (벤질리덴 [1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴]디클로로-비스(3-브로모피리딘)루테늄), 호베이다(Hoveyda)-그럽스 II ([1,3-비스-(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴]디클로로(σ-이소프로폭시페닐메틸렌) 루테늄) (예를 들어 US-A-2008/0064882 참조)과 같은 많은 Ru 기체의 복분해 촉매 및 많은 플루오레닐리덴 기체의 착물 촉매 (예를 들어 US-A-2009/0076226 참조)가 널리 공지되어 있다.

[0014] EP-A-1 905 777에는, 하기 일반적 구조를 갖는 루테늄 착물 촉매가 개시되어 있다.



[0015]

상기 식에서,

[0016]

M은 루테늄이고,

[0017]

X¹ 및 X²는 각각 클로로 또는 RCOO이고, 상기 RCOO에서 R은 C₁-C₂₀ 알킬 또는 그의 유도체이고,

[0018]

L은 X¹과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 착물 리간드이고,

[0019]

Y는 산소, 황, 질소 또는 인이고;

[0020]

R은 H, 할로젠 원자, 니트로, 시아노, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₂₀ 알콕시, C₁-C₂₀ 알킬티오, C₁-C₂₀ 실라닐, C₁-C₂₀ 실라닐옥시, C₆-C₂₀ 아릴, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭 아릴, 술폰닐, 술폰닐, 포르밀, C₁-C₂₀ 카르보닐, C₁-C₂₀ 에스테르, C₁-C₂₀ 아마이드, C₁-C₂₀ 우라미도 또는 유도체 또는 C₁-C₂₀ 술폰아미도 기이고;

[0021]

R¹ 및 R²는 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C₁-C₂₀ 알킬 또는 유도체, C₁-C₂₀ 알콕시, C₁-C₂₀ 알킬티오, C₁-C₂₀ 실라닐옥시, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₆-C₂₀ 아릴, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭 아릴, C₁-C₂₀ 에스테르, C₁-C₂₀ 아마이드, C₁-C₂₀ 우라미도 또는 유도체 또는 C₁-C₂₀ 술폰아미도 기이고;

[0022]

R³은 H, C₁-C₂₀ 알킬 또는 유도체, C₁-C₂₀ 알콕시, C₁-C₂₀ 알킬티오, C₁-C₂₀ 실라닐, C₁-C₂₀ 실라닐옥시, C₆-C₂₀ 아릴, C₆-C₂₀ 아릴옥시, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭 아릴, 술폰닐, 술폰닐, C₁-C₂₀ 카르보닐, C₁-C₂₀ 에스테르, C₁-C₂₀ 아마이드, C₁-C₂₀ 우라미도 또는 유도체 또는 C₁-C₂₀ 술폰아미도 기이고;

[0023]

EWG는 C₁-C₂₀ 아미노술폰닐 (SO₂NR₂), 포르밀, C₁-C₂₀ 카르보닐, C₁-C₂₀ 에스테르, C₁-C₂₀ 아미노카르보닐 (CONR₂), 아마이드, 클로로, 플루오로, C₁-C₂₀ 우라미도 또는 유도체 또는 C₁-C₂₀ 술폰아미도 기이다.

[0024]

EP-A-1 905 777에는 추가로, 이들 촉매가 폐환 올레핀 복분해 반응, 분자간 올레핀 복분해 반응, 및 올레핀 복분해 중합 반응을 포함한 올레핀 복분해 반응에 사용될 수 있다고 언급되어 있다. 실시예에는, 일반적으로 개시된 특정 촉매의 존재 하에서의 분자내 폐환 복분해에 의한 저분자량 물질의 제조가 나타나 있다. EP-A-1 905 777은, 이들 촉매가 중합체, 특히 니트릴 고무의 분자량 분해에 사용될 수 있다거나 이들이 임의의 수소화 활성을 나타낸다는 임의의 개시내용은 제공하고 있지 않다.

[0025]

그에 추가로, 동시적인 복분해 및 수소화 방법이 선행 기술로부터 공지되어 있다. WO-A-2005/080456에서는, 당 업계에 공지된 것들보다 더 폭넓은 분자량 분포 및 저분자량을 갖는 수소화된 니트릴 고무 중합체의 제조가, 니트릴 고무를 동시에 복분해 반응 및 수소화 반응시킴으로써 수행된다. 반응은 루테늄 또는 오스뮴 기체의 5배 위 착물 촉매, 특히 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴 (트리시클로헥실포스핀) 루테늄 (페닐메틸렌) 디클로라이드 (또한 그럽스 제2 세대 촉매라 불림)의 존재 하에 수행된다. 그러나, WO-A-2005/080456은 동시에 일어나는 두 반응, 즉 복분해 및 수소화에 영향을 주는 방법 또는 복분해 및 수소화와 관

[0026]

알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술피닐 모이어티이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티에 의해 치환될 수 있고;

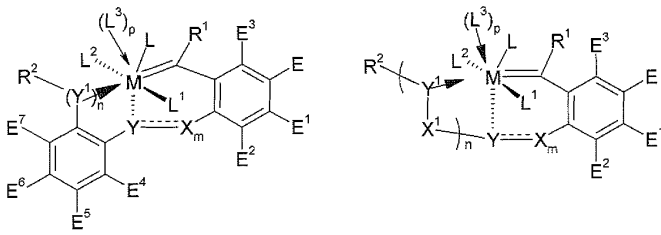
[0044] R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 H, 유기 또는 무기 라디칼이고,

[0045] R^6 은 H 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

[0046] L은 리간드이다.

[0047] 그러나, WO-A-2011/023788이나 WO-A-2011/029732는 동시에 일어나는 두 반응, 즉 복분해 및 수소화에 영향을 주는 방법 또는 복분해 및 수소화에 대한 각각의 촉매의 2배 활성을 조절하는 방법에 대해서는 어떠한 개시내용 또는 교시내용도 제공하고 있지 않다.

[0048] WO-A-2011/079799에는 하기에 나타내는 일반적 구조를 갖는 폭넓게 다양한 촉매가 개시되어 있다.



[0049]

[0050] 이러한 촉매를 사용하여 해중합에 의해 개질된 니트릴 부타디엔 고무 (NBR) 또는 스티렌-부타디엔 고무 (SBR)를 제공할 수 있다고 언급되어 있다. 또한, 먼저 하나 이상의 이들 촉매를 첨가하여 NBR의 해중합을 수행한 후, 수소를 수소화를 위한 고압 하의 반응기 내에 첨가함으로써, 해중합된 HNBR 또는 스티렌-부타디엔 고무를 제조하는 방법에 이들 촉매를 사용할 수 있다고 언급되어 있다. 또 다른 실시양태에서는, 먼저 고압 하에 수소를 첨가한 후, 이어서 상기 촉매 중 하나 이상을 첨가함으로써 HNBR을 제조한다고 개시되어 있다. 그러나, WO-A-2011/079799는 해중합 (복분해) 및 수소화에 대한 촉매의 상이한 촉매 활성에 영향을 주는 방법에 대해서는 어떠한 개시내용 또는 교시내용도 제공하고 있지 않다. 수소화가 일어나면서 동시에 복분해가 조절되지 않은 방식으로 분자량의 분해를 일으키는 것이 용인된다.

[0051] 많은 참고문헌에는, 먼저 개환 복분해 중합 (ROMP)으로 출발한 후 수소화 반응이 이어지는 2 단계 반응 (소위 "탠덤(tandem) 중합/수소화 반응")에서의 복분해 촉매의 사용이 기재되어 있다.

[0052] 문헌 [Organometallics, 2001, 20(26), 5495-5497]에 따르면, 먼저 복분해 촉매 그룹 I을 시클로옥텐 또는 노르보르넨 유도체의 ROMP에 사용하고, 이어서 중합체의 수소화를 수행할 수 있다. NEt_3 과 같은 염기의 첨가가 수소화 반응에서의 촉매 활성을 증가시킨다고 보고되어 있다.

[0053] 문헌 [J. Am. Chem. Soc 2007, 129, 4168-9]는 또한, 관능화 노르보르넨으로부터 출발하는 탠덤 ROMP-수소화 반응에 관한 것이며, 이러한 탠덤 반응에서 3종의 루테튬 기체의 촉매, 즉 그룹 I, 그룹 II 및 그룹 III 촉매를 비교한 것이다. 중합체 주쇄의 말단 상의 루테튬 기체의 촉매가 유리되어, H_2 , 염기 (NEt_3), 및 메탄올과의 반응을 통해 수소화-활성 종으로 변형된다고 기재되어 있다.

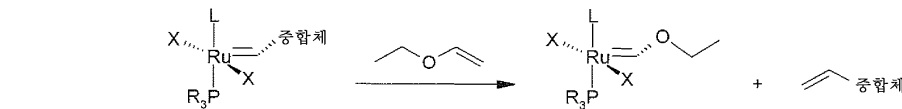
[0054] EP-A-1 197 509에는, 유기 루테튬 또는 오스뮴 화합물의 존재 하에 시클로올레핀을 중합시키고, 이어서 중합 동안 얻어진 불포화 중합체를 수소화 촉매의 첨가 하에 수소화시킴으로써 수소화된 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. EP-A-1 197 509에는 임의의 교차-복분해가 기재되어 있지 않고, 이는 복분해를 통한 임의의 중합체의 분해에 관한 것이 아니다.

[0055] 또한, 문헌 [Inorg. Chem 2000, 39, 5412-14]는 탠덤 ROMP 중합/수소화 반응을 탐구한 것이다. 루테튬 기체의 복분해 촉매 그룹 I의 수소첨가분해의 메커니즘에 초점을 두고 있다. 이러한 촉매는 수소화 화학과 관련된 조건 하에 이수소화물, 이수소 및 수소화물 종으로 변형된다고 나타나 있다. 그러나, 불포화 중합체의 복분해 또는 수소화를 통한 중합체 분해에 대한 개시내용은 전혀 없다.

[0056] 추가의 참고문헌에 비닐 화합물을 사용한 복분해 반응의 쉼칭이 기재되어 있다: 수많은 특허 출원, 예컨대 US-A-2007/0049700, US-A-2008/0064882, US-A-2007/0208206, US-A-2008/0076881, US-A-2009/054597, US-A-2009/0069516, US-A-2009/0076227, US-A-2009/0076226, US-A-2010/0087600, US-A-2010/0093944 및 일련 번호

EP 11153437.6 및 PCT/EP2011/063570의, 복분해 반응에 의한 니트릴 고무의 분자량 분해에 관한 2개의 아직 공개되지 않은 특허 출원은, 복분해 촉매를 파괴하기 위해 복분해 반응 후에 반응 혼합물을 비닐에틸에테르로 처리하는 실험을 포함한다. 촉매의 불활성화에 의해 복분해 반응을 효율적으로 중단시키기 위해 사용된 복분해 촉매에 대한 비닐에틸에테르의 몰비는 매우 높다. 상기 언급된 출원에서, 이러한 몰비는 567 : 1 내지 17.000 : 1 초과의 범위에 있다. 이들 특허 출원 어디에도, 복분해 촉매에 대한 불활성화 시약의 보다 낮은 비율을 선택함으로써 선택적 수소화에 탁월하게 적합한 (즉, 복분해적 분해를 계속 촉매하지 않으면서) 촉매 조성물이 얻어진다는 임의의 개시내용 또는 암시내용은 제공되어 있지 않다.

[0057] 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6543-54]에는, 올레핀 복분해를 위한 루테늄 기재의 촉매의 메커니즘이 개시되어 있다. 이에 추가로, 루테늄 카르벤과 에틸비닐에테르의 반응이 개환 복분해 중합의 켄칭 방법으로서 이용될 수 있다고 기재되어 있다. 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 소위 피셔(Fischer)-카르벤 착물이 구성된다고 보고되었다.



[0059] 문헌 [Tetrahedron Letters 50 (2009), 6103-5]에는, 디(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르 및 그의 아민 유도체가 또한 올레핀 복분해 촉매에 대한 불활성화 시약으로서 사용될 수 있다고 개시되어 있다. 복분해 촉매를 기준으로 하여 4 당량의 디(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르의 사용이 복분해 촉매를 효율적으로 불활성화시키기에 충분하다는 것이 실험적으로 나타나 있다. 심지어 2 당량도 충분한 것으로 보고되었다. 그러나, 이 참고문헌에서는 올레핀 복분해에 이어지는 수소화 방법이 전혀 다루어지지 않았다.

[0060] 문헌 [Macromol. Symp. 2010, 297, 25-32]에는, 비닐 에테르 기로 말단 관능화된 폴리이소부틸렌 ("PIB")이, 반응성 루테늄 알킬리덴 착물의 상-고정된 피셔 카르벤 착물로의 전환에 의해 촉매를 격리시키는 역할을 할 수 있다고 나타나 있다. 추가로, 2 당량의 PIB 비닐 에테르와 6 당량 및 15 당량의 에틸 비닐 에테르와 그립스 II 촉매의 반응에 대한 반응속도 연구가 제공되어 있다.

[0061] 상기로부터, 하기 사실들을 알 수 있다.

[0062] (1) 지금까지, 니트릴 고무의 선택적 수소화에 대해 매우 활성인 수소화 촉매가 공지되어 있고, Rh 및 Pd 기재의 촉매가 이미 산업적 수소화 방법에서 사용되고 있지만; 보다 저렴한 Ru 기재의 수소화 촉매는 NBR 수소화에 사용되는 경우 여전히 겔 형성 문제에 직면하여 있다. 가장 중요하게는, 단지 NBR 수소화를 촉매할 수 있는 이들 촉매를 사용하여서는 단지 고분자량을 갖는 HNBR만이 제조될 수 있다. 최종 HNBR의 분자량은, 수소화 촉매에 의해서가 아니라 원료 NBR의 분자량에 의해 결정된다;

[0063] (2) 루테늄 또는 오스뮴 기재의 복분해 촉매를 사용한 후 분해된 니트릴 고무의 수소화로부터 수소화된 니트릴 고무를 얻는, 복분해에 의한 니트릴 고무의 분해가 공지되어 있고; 동일한 촉매가 복분해 및 수소화에 사용되는 경우, 이러한 촉매는 NBR 수소화에 대해서는 그다지 활성이 아니면서 NBR 복분해에 대해서는 매우 활성이다; 또한

[0064] (3) 둘 다를 갖는, 즉 복분해 및 수소화 둘 다에 대한 촉매 활성을 갖는 촉매는 조절된 방식으로 사용될 수 없다.

[0065] 따라서, 현재의 상업적 제조 방법에서는, NBR 복분해 단계 후에 NBR 수소화를 위한 반응 시스템에 별도의 수소화 촉매를 첨가한다. 이러한 방식으로, 조절된 분자량을 갖는 HNBR이 제조될 수 있지만, 높은 반응 효율을 달성하기 위해서는 두 촉매 (복분해를 위한 촉매 및 수소화를 위한 촉매)가 필요하다.

[0066] 그러나, 지금까지는, 단지 복분해 활성에 대해 달리 공지된 한가지 종류의 루테늄 또는 오스뮴 기재의 촉매를 사용하여 조절된 분자량을 갖고, 따라서 조절가능한 무니 점도를 갖는 수소화된 니트릴 고무를 제조하는 것을 보고하는 단일 문헌이 존재하지 않는다. 또한, 지금까지, 높은 전환율로 NBR 수소화를 위해 매우 낮은 농도로 사용할 수 있는 수소화 촉매는 존재하지 않는다. 지금까지 수소화 후에는 촉매 제거 또는 재순환 단계가 요구되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

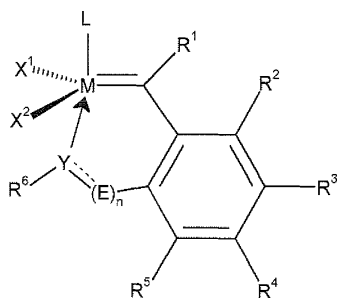
[0067] 따라서, 본 발명의 목적은, 낮은 촉매 농도로 니트릴 고무의 선택적 수소화를 가능하게 하는 개선된 촉매 조성물을 제공하는 것이었다. 추가로, 이러한 개선된 촉매 조성물은, 요망되는 경우, 촉매 조성물 중에 함유된 것과 동일한 촉매를 사용하여, 상류 복분해 반응을 가능하게 하는 방식으로 디자인되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0068] **발명의 개요**

[0069] 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 착물 촉매를 하나 이상의 조촉매와, 1 : (1 내지 550), 바람직하게는 1 : (20 내지 550)의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시킴으로써 수득가능하며, 여기서 조촉매는 하나 이상의 비닐기를 함유하여야 하고, 착물 촉매는 하기 화학식 A를 갖는다.

[0070] <화학식 A>



- [0071]
- [0072] 상기 식에서,
- [0073] M은 루테튬 또는 오스뮴이고,
- [0074] X¹ 및 X²는 동일 또는 상이한 리간드이고,
- [0075] L은 X¹과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,
- [0076] R¹은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이고,
- [0077] R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일 또는 상이하고, 각각 수소 또는 유기 또는 무기 치환기이고,
- [0078] R⁶은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, -C(=O)R, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -C(=S)R, -C(=S)SR, -C(=S)OR, -C(=S)N(R)₂, -S(=O)₂N(R)₂, -S(=O)₂R, -S(=O)R, 또는 Y에 결합된 탄소 원자에 인접한 C=O 또는 C=S 구조 요소를 함유하는 기이고,
- [0079] n은 0 또는 1이고,
- [0080] 여기서, n = 1인 경우, 요소 Y^{---(E)_n}은, Y 및 (E)_n이 단일 결합에 의해 또는 이중 결합에 의해 연결된 것을 의미하고, 여기서
- [0081] (i) Y 및 (E)_n이 단일 결합에 의해 연결된 경우,
- [0082] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고,
- [0083] E는 CH₂이거나, 또는
- [0084] (ii) Y 및 (E)_n이 이중 결합에 의해 연결된 경우,
- [0085] Y는 N 또는 P이고,
- [0086] E는 CH이고,

- [0087] n = 0인 경우,
- [0088] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고, 상기 화학식 A에 도시된 페닐 모이어티에 단일 결합에 의해 직접 연결되고,
- [0089] 여기서, 화학식 A의 상기 모든 경우에,
- [0090] R은 수소 또는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이다.
- [0091] 본 발명은 추가로,
- [0092] a) 화학식 A에 따른 착물 촉매를 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하고,
- [0093] b) 단계 a)에서 형성된 신규한 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것
- [0094] 을 포함하며, 여기서 조촉매는 하나 이상의 비닐기를 함유하여야 하는 것인, 니트릴 고무의 수소화 방법에 관한 것이다.
- [0095] 본 발명의 특정 실시양태는,
- [0096] 먼저 니트릴 고무를 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 화학식 A에 따른 착물 촉매와 접촉시킴으로써 니트릴 고무를 복분해 반응에서 분자량 분해시키고, 이어서
- [0097] a) 복분해 반응 후 반응 혼합물 중에 존재하는 착물 촉매를 하나 이상의 조촉매와, 1 : (1 내지 550), 바람직하게는 1 : (20 내지 550) 범위의 착물 촉매 대 조촉매의 몰비로 접촉시켜 촉매 조성물을 형성하고, 그 후
- [0098] b) 단계 a)에서 형성된 신규한 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것
- [0099] 을 포함하며, 여기서 조촉매는 하나 이상의 비닐기를 함유하여야 하는 것인, 대안적 방법에 관한 것이다.
- [0100] 유리하게 신규한 촉매 조성물은, 니트릴 고무의 동시적인 복분해적 분해 없이, 니트릴 고무의 수소화 반응을 수행하는 것을 최초로 가능하게 한다. 이는 전이-금속 기재의 복분해 촉매를 사용한 니트릴 고무의 수소화를 조절된 방식으로, 즉 조절가능한 분자량을 갖는 수소화된 니트릴 고무의 형성 하에 수행할 수 있음을 의미한다. 수소화 동안 니트릴 고무의 분자량을 일정하게 유지할 수 있다. 대안적으로, 신규한 촉매 조성물의 제조시 복분해 촉매와 조촉매 사이의 몰비를 조절하여 선택함으로써 요망되는 방식으로 니트릴 고무의 분자량을 조정하고 조절할 수도 있다. 특히 본 발명의 방법은, 특정 실시양태에서, 제1 단계에서 복분해 반응을 위한 하나의 동일한 촉매를 사용하고, 이어서 복분해 반응의 반응 혼합물에 조촉매를 첨가함으로써 신규한 촉매 조성물을 제조하고, 그 후 제2 단계에서 복분해된 니트릴 고무를 수소화시킴으로써 이점을 얻는 것을 가능하게 한다. 조촉매는 전이-금속 기재의 복분해 촉매를 함유하는 반응 혼합물에 임의의 복분해도로 첨가될 수 있고, 따라서 상업적으로 매력적인 방식으로 맞춤형-제조된(tailor-made) 수소화된 니트릴 고무를 제조하는 것이 가능하다. 추가로 본 발명의 수소화 방법은 전이 금속 기재의 촉매를 매우 낮은 농도로 사용하는 것을 가능하게 하고, 따라서 수소화 후 전이 금속 기재의 촉매를 제거하거나 재순환시킬 필요가 없다.
- [0101] 본 발명에 따라 제조되고 사용되는 촉매 조성물은 그의 높은 수소화 활성을 특징으로 한다. 높은 수소화도는 짧은 반응 시간으로 달성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0102] 본 발명의 상기 및 다른 측면, 특징 및 이점은 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이며, 첨부된 도면은 하기의 것을 나타낸다.
 - 도 1: 실시예 1에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
 - 도 2: 실시예 2에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
 - 도 3: 실시예 3에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
 - 도 4: 실시예 1 내지 3에서의 수소화 방법 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도.
 - 도 5: 실시예 5에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
 - 도 6: 실시예 5에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도.

- 도 7: 실시예 6에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
- 도 8: 실시예 7에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
- 도 9: 실시예 8에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼.
- 도 10: 실시예 8에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] **발명의 상세한 설명**

[0104] 본 특허 출원의 목적상 사용된 용어 "치환된"은, 지정된 라디칼 또는 원자 상의 수소 원자가 각 경우에 지정된 기 중 하나로 대체된 것을 의미하되, 단 지정된 원자의 원자가는 초과되지 않으며, 치환으로부터 안정한 화합물이 형성된다.

[0105] 본 특허 출원 및 발명의 목적상, 상기 또는 하기에 일반적 용어로 또는 바람직한 범위로 주어진 모이어티, 파라미터 또는 설명의 모든 정의는 임의의 방식으로 서로 조합될 수 있다 (즉, 각각의 범위 및 바람직한 범위의 조합을 포함함).

[0106] **조축매의 정의:**

[0107] 바람직한 실시양태에서, 조축매는 하기 화학식 1을 갖는다.

[0108] <화학식 1>



[0110] 상기 식에서, R 및 R'는 동일 또는 상이하고,

[0111] 수소,

[0112] OR^1 (여기서, R^1 은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴, $C(=O)(R^2)$, $-C(=O)N(R^2)_2$, $-[(CH_2)_n-X]_mR^2$, $-[(CH_2)_n-X]_m-CH=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ 를 의미하고,

[0113] 여기서,

[0114] X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR^2 를 의미하고,

[0115] R^2 는 동일 또는 상이하고, H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고,

[0116] R^3 은 동일 또는 상이하고, C_1-C_8 알킬 또는 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,

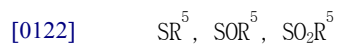
[0117] R^4 는 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,

[0118] n은 1 내지 5의 범위이고,

[0119] m은 1 내지 10의 범위이고,

[0120] p는 0 내지 5의 범위이거나,

[0121] 또는 대안적으로, R 및 R' 둘 다가 OR^1 기를 나타내는 경우, 두 R^1 이 서로 연결되어 함께 2가 기 $-(C(R^2)_2)_q-$ (여기서, q는 2, 3 또는 4이고, R^2 는 동일 또는 상이하고, 상기 정의된 의미를 가짐)를 나타낼 수 있음),



[0123] (여기서, R^5 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타냄),



- [0125] (여기서, R^6 및 R^7 은 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, $-C(=O)(R^2)$ 를 의미하거나, 또는
- [0126] 대안적으로, R^6 및 R^7 은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, $N-R^8$ 또는 $P-R^8$ (여기서, R^8 은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이어티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는
- [0127] $P(=O)(OR^9)_2$
- [0128] (여기서, R^9 는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴을 의미함)
- [0129] 를 의미하되, 단 R 및 R' 둘 다가 동시에 수소를 나타내어서는 안된다.
- [0130] 화학식 1에 따른 조촉매에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 또는 R^9 에서 모든 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티는 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 알케닐옥시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기로 추가로 치환될 수 있다. 상기 언급된 모든 모이어티, 특히 알킬, 알케닐 및/또는 알키닐 모이어티는 화학적으로 타당한 정도로 분지화되거나 직쇄일 수 있다. 물론, 지정된 원자의 원자가는 초과되지 않으며, 치환으로부터 안정한 화합물이 형성된다는 상기 조건이 충족된다.
- [0131] R 및 R'가 OR^1 을 나타내는 경우, 이러한 두 R^1 이 서로 연결되어 함께 2가 기 $-(C(R^2)_2)_q-$ (여기서, q는 2, 3, 4 또는 5이고, R^2 는 동일 또는 상이하고, 상기 화학식 1과 관련하여 정의된 의미를 가짐)를 나타낼 수 있다. 이러한 경우, 2가 기가 결합되어 있는 2개의 산소 원자와 함께 2가 기 및 인접한 비닐계 탄소 원자에 의해 시클릭 구조가 형성된다.
- [0132] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 하기 화학식 1을 갖는 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 조촉매를 사용하여 촉매 조성물이 얻어진다.
- [0133] <화학식 1>
- [0134] $CH_2=CRR'$
- [0135] 상기 식에서, R은 수소이고, R'는
- [0136] OR^1 (여기서, R^1 은 C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_6-C_{24} -헤테로아릴, $-C(=O)(R^2)$, $-C(=O)N(R^2)_2$, $-[(CH_2)_nX]_mR^2$, $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ 를 의미하고,
- [0137] 여기서,
- [0138] X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR^2 이고,
- [0139] R^2 는 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_3-C_{20} -헤테로아릴을 나타내고,
- [0140] R^3 은 동일 또는 상이하고, C_1-C_4 알킬 또는 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,
- [0141] R^4 는 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,
- [0142] n은 1 내지 4의 범위이고,
- [0143] m은 1 내지 5의 범위이고,
- [0144] p는 0 내지 5의 범위임),

- [0145] SR^5 , SOR^5 , SO_2R^5
- [0146] (여기서, R^5 는 C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_6-C_{24} -헤테로아릴을 나타냄),
- [0147] $N(R^6R^7)$, $P(R^6R^7)$
- [0148] (여기서, R^6 및 R^7 은 동일 또는 상이하고, C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_6-C_{24} -헤테로아릴, $-C(=O)(R^2)$ 를 의미하거나, 또는
- [0149] 대안적으로, R^6 및 R^7 은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, $N-R^8$ 또는 $P-R^8$ (여기서, R^8 은 C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_6-C_{24} -헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이어티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는
- [0150] $P(=O)(OR^9)_2$
- [0151] (여기서, R^9 은 동일 또는 상이하고, C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_6-C_{24} -헤테로아릴을 의미함)
- [0152] 를 의미한다.
- [0153] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 하기 화학식 1을 갖는 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 조촉매를 사용하여 촉매 조성물이 얻어진다.
- [0154] <화학식 1>
- [0155] $CH_2=CRR'$
- [0156] 상기 식에서, R 및 R'는 동일 또는 상이하고,
- [0157] OR^1 (여기서, R^1 은 C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_6-C_{24} -헤테로아릴, $-C(=O)(R^2)$, $-C(=O)N(R^2)_2$, $-[(CH_2)_nX]_mR^2$, $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ 를 의미하고,
- [0158] 여기서,
- [0159] X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR^2 이고,
- [0160] R^2 는 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{16} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_3-C_{20} -헤테로아릴을 나타내고,
- [0161] R^3 은 동일 또는 상이하고, C_1-C_4 알킬 또는 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,
- [0162] R^4 는 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ 를 나타내고,
- [0163] n은 1 내지 4의 범위이고,
- [0164] m은 1 내지 5의 범위이고,
- [0165] p는 0 내지 5의 범위이거나,
- [0166] 또는 대안적으로, R 및 R' 둘 다가 OR^1 기를 나타내는 경우, 두 R^1 이 서로 연결되어 함께 2가 기 $-(C(R^2))_2$ -

(여기서, q는 2, 3 또는 4이고, R²는 동일 또는 상이하고, 상기 정의된 의미를 가짐)를 나타낼 수 있음),

[0167] SR⁵, SOR⁵, SO₂R⁵

[0168] (여기서, R⁵는 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 나타냄),

[0169] N(R⁶R⁷), P(R⁶R⁷)

[0170] (여기서, R⁶ 및 R⁷은 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²)를 의미하거나, 또는

[0171] 대안적으로, R⁶ 및 R⁷은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1, 2 또는 3개가 산소, 황, 질소, N-R⁸ 또는 P-R⁸ (여기서, R⁸은 C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이어티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는

[0172] P(=O)(OR⁹)₂

[0173] (여기서, R⁹는 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₆-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₆-C₂₄-헤테로아릴을 의미함)

[0174] 를 의미한다.

[0175] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서는, 상기에 도시된 하기 화학식 1을 갖는 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 조축매를 사용하여 축매 조성물이 얻어진다.

[0176] <화학식 1>

[0177] CH₂=CRR'

[0178] 상기 식에서, R은 수소이고, R'는

[0179] OR¹ (여기서, R¹은 C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴, C₆-C₁₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_nX]_mR², -[(CH₂)_nX]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,

[0180] 여기서,

[0181] X는 동일 또는 상이하고, 산소 (O) 또는 NR²이고,

[0182] R²는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₃-C₁₄-헤테로아릴을 나타내고,

[0183] R³은 동일 또는 상이하고, 메틸, 에틸 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,

[0184] R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,

[0185] n은 1, 2 또는 3이고,

[0186] m은 1, 2, 3 또는 4이고,

[0187] p는 0, 1, 2, 3 또는 4임),

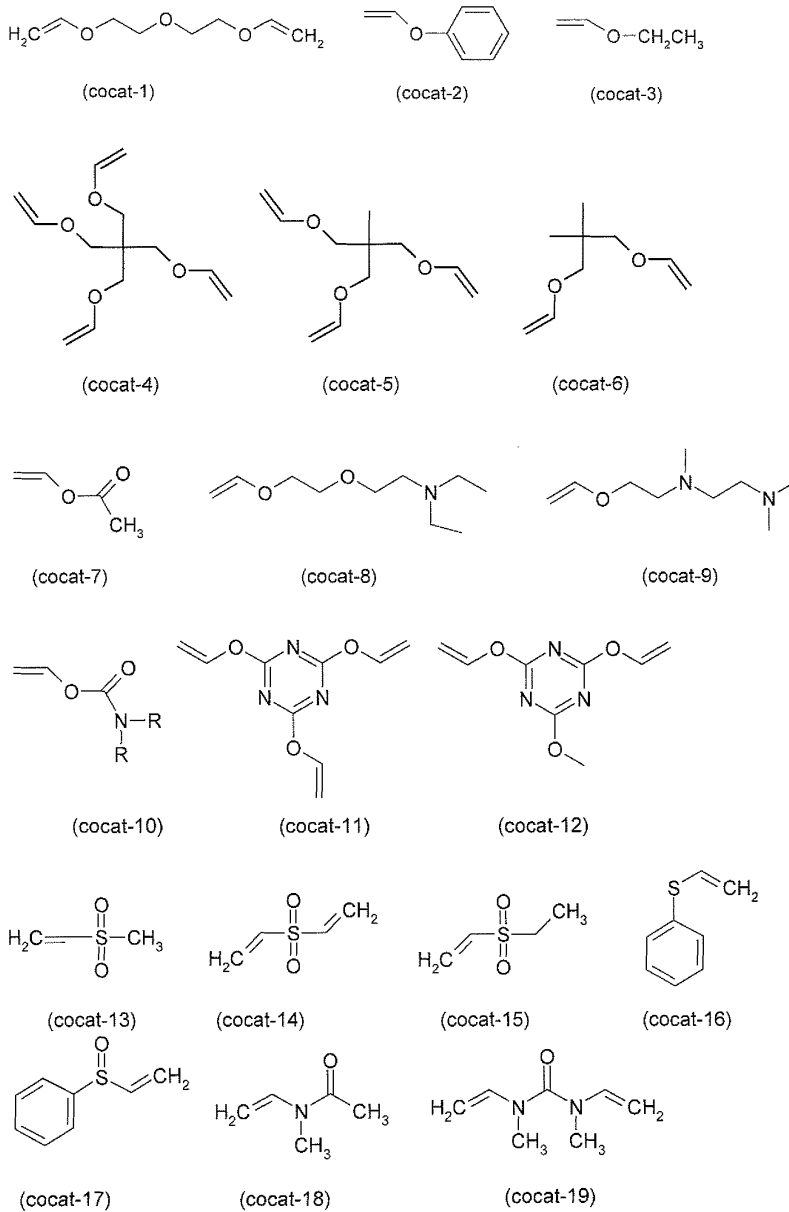
(여기서, q는 2 또는 3이고, R²는 동일 또는 상이하고, 수소 또는 C₁-C₄-알킬을 나타냄)를 나타낼 수 있음),

- [0210] SR⁵, SOR⁵, SO₂R⁵
- [0211] (여기서, R⁵는 C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₃-C₁₄-헤테로아릴을 나타냄),
- [0212] N(R⁶R⁷), P(R⁶R⁷)
- [0213] (여기서, R⁶ 및 R⁷은 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₃-C₁₄-헤테로아릴, -C(=O)(R²)를 의미하거나, 또는
- [0214] 대안적으로, R⁶ 및 R⁷은 이들 둘이 동시에 연결되어 있는 N 또는 P 원자와 함께, 시클릭 구조 내에 4 내지 5개의 탄소 원자를 가지며 상기 탄소 원자 중 1 또는 2개가 산소, 황, 질소, N-R⁸ 또는 P-R⁸ (여기서, R⁸은 C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₃-C₁₄-헤테로아릴을 의미함)로부터 선택된 모이머티에 의해 대체될 수 있는 것인 포화, 불포화 또는 방향족 시클릭 구조를 형성할 수 있음), 또는
- [0215] P(=O)(OR⁹)₂
- [0216] (여기서, R⁹은 동일 또는 상이하고, C₁-C₁₂-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₃-C₁₄-헤테로아릴을 의미함)
- [0217] 를 의미한다.
- [0218] 본 발명의 또 다른 보다 바람직한 실시양태에서는,
- [0219] R이 수소이고, R'가
- [0220] OR¹ (여기서, R¹은 C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐, -C(=O)(R²), -C(=O)N(R²)₂, -[(CH₂)_nO]_mR², -[(CH₂)_nO]_m-CH=CH₂ 또는 -(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴를 의미하고,
- [0221] 여기서,
- [0222] R²는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₆-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐을 나타내고,
- [0223] R³은 동일 또는 상이하고, 메틸, 에틸 또는 -(CH₂)_n-O-CH=CH₂를 나타내고,
- [0224] R⁴는 (CH₂)_p-O-CH=CH₂를 나타내고,
- [0225] n은 1 또는 2이고,
- [0226] m은 1, 2 또는 3이고,
- [0227] p는 0, 1 또는 3임)
- [0228] 을 나타내는 것인, 상기에 도시된 화학식 1을 갖는 하나의 조촉매를 사용하여 촉매 조성물이 얻어진다.
- [0229] 화학식 1에 따른 조촉매의 상기 언급된 모든 바람직한, 보다 바람직한, 및 가장 바람직한 실시양태에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 또는 R⁹에서 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴 모이머티는 임의로 하나 이상의 C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는

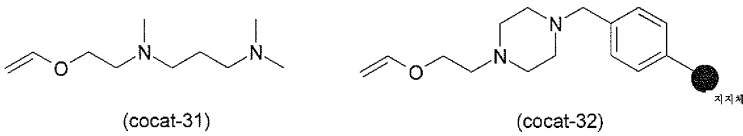
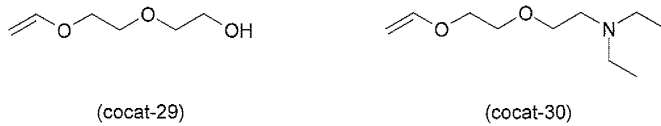
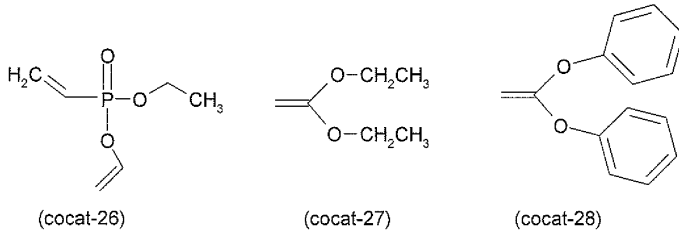
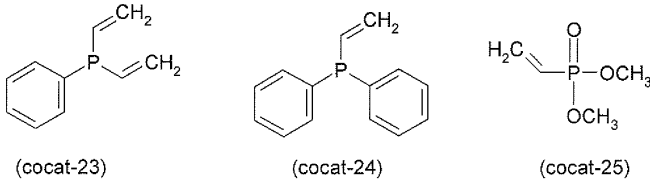
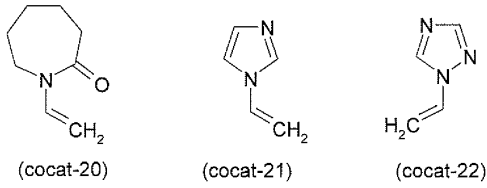
피리디닐 모이어티로 추가로 치환될 수 있다. 상기 언급된 모든 치환기, 특히 알킬, 알케닐 및/또는 알키닐 모이어티는 화학적으로 타당한 정도로 분지화되거나 직쇄일 수 있다.

[0230]

본 발명의 보다 더 바람직한 실시양태에서는, 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 조촉매가 신규한 촉매 조성물의 제조에 사용된다.



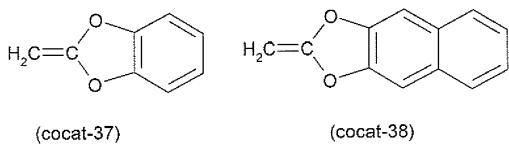
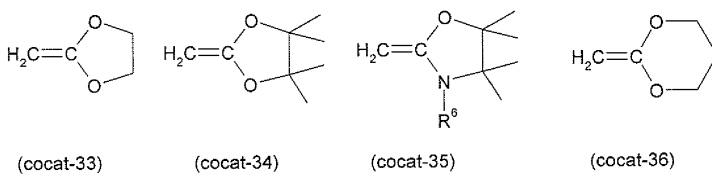
[0231]



[0232]

[0233]

본 발명의 또 다른 또한 바람직한 실시양태에서는, R 및 R' 둘 다 OR¹ (여기서, R¹은 함께 상기에 정의된 바와 같은 2가 기를 형성함)을 나타내는 것인 조촉매가 신규한 촉매 조성물의 제조에 사용되며, 여기서 이러한 특정 조촉매는 하기 화학식 (여기서, R⁶은 화학식 1에 대해 기재된 것과 동일한 의미를 가짐)을 갖는다.



[0234]

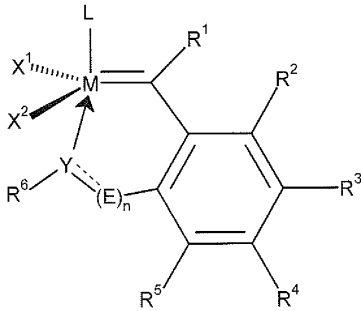
[0235]

촉매:

[0236]

본 발명에 따른 촉매 조성물은 하기 화학식 A의 촉매를 사용하여 얻어진다.

[0237] <화학식 A>



- [0238]
- [0239] 상기 식에서,
- [0240] M은 루테튬 또는 오스뮴이고,
- [0241] X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이한 리간드이고,
- [0242] L은 X^1 과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고
- [0243] R^1 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이고,
- [0244] R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 수소 또는 유기 또는 무기 치환기이고,
- [0245] R^6 은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$, $-S(=O)R$, 또는 Y에 결합된 탄소 원자에 인접한 $C=O$ 또는 $C=S$ 구조 요소를 함유하는 기이고,
- [0246] n은 0 또는 1이고,
- [0247] 여기서, n = 1인 경우, 요소 $Y \cdots (E)_n$ 은, Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 또는 이중 결합에 의해 연결된 것을 의미하고, 여기서
- [0248] (i) Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 연결된 경우,
- [0249] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고,
- [0250] E는 CH_2 이거나, 또는
- [0251] (ii) Y 및 $(E)_n$ 이 이중 결합에 의해 연결된 경우,
- [0252] Y는 N 또는 P이고,
- [0253] E는 CH이고,
- [0254] n = 0인 경우,
- [0255] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고, 상기 화학식 A에 도시된 페닐 모이어티에 단일 결합에 의해 직접 연결되고,
- [0256] 여기서, 화학식 A의 상기 모든 경우에,
- [0257] R은 수소 또는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴이다.
- [0258] 화학식 A에 따른 촉매의 상기 언급된, 또한 이후에 추가로 정의된 모든 바람직한, 보다 바람직한, 및 가장 바람직한 실시양태에서, 각각의 모이어티에서 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티는 임의로 하나 이상의 C_1 - C_6 -알킬, C_5 - C_6 -시클로알킬, C_1 - C_6 -알콕시, C_2 - C_6 -알케닐, C_2 - C_6 -알키닐, 할로젠, 아릴, 바람직하게는 페닐, 헤테로아릴, 바람직하게는 피리디닐, 이미다졸릴, 또는 트리아졸릴 치환기로 추가로 치환될

수 있다. 상기 언급된 모든 치환기, 특히 알킬, 알케닐 및/또는 알킬닐 모이어티는 화학적으로 타당한 정도로 분지화되거나 직쇄일 수 있다.

[0259] 화학식 A의 촉매는 원칙적으로 공지되어 있다. 대표적인 이러한 부류의 화합물은, 예를 들어, US 2002/0107138 A1 및 문헌 [Angew Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592] (Hoveyda et al.)에 기재된 촉매, 및 WO-A-2004/035596, 문헌 [Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966] 및 [Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038] 및 또한 [J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-96] 및 [Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784] (Grela)에 기재된 촉매이다. 추가의 대표적인 이러한 부류의 화합물은, EP-A-1 905 777에 기재된 촉매이다. 이들 촉매는 상업적으로 입수가능하거나, 또는 인용된 참고문헌에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0260] 화학식 A에 따른 촉매의 하기 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한, 또는 가장 바람직한 정의 중 임의의 것이 의미 "C₂-C₂₀ 헤테로시클릭" 및 "C₂-C₂₀ 헤테로아릴"을 언급하는 한, 이는 항상, 각각의 헤테로시클릭 고리 또는 헤테로아릴 고리가, 주어진 탄소 원자의 수 이외에 안정한 헤테로시클릭 또는 헤테로아릴 구조가 형성되도록 하는 추가의 수의 헤테로 원자를 함유한다는 것을 암시한다 (안정한 "C₂ 헤테로시클릭"은 예를 들어 고리 내의 2개의 탄소 원자 및 3개의 질소 원자를 포함하는 트리아졸릴 모이어티임).

[0261] L의 정의:

[0262] 화학식 A에서, L은 전자 공여 리간드이다. 화학식 A의 촉매의 한 실시양태에서, L은 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 술폰에이트, 술폰시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르, 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드 (후자 둘은 또한 함께 "Im" 리간드 (들)로서 언급됨)이다.

[0263] 용어 "포스피나이트"는, 예를 들어, 페닐 디페닐포스피나이트, 시클로헥실 디시클로헥실포스피나이트, 이소프로필 디이소프로필포스피나이트 및 메틸 디페닐포스피나이트를 포함한다.

[0264] 용어 "포스파이트"는, 예를 들어, 트리페닐 포스파이트, 트리시클로헥실 포스파이트, 트리-tert-부틸 포스파이트, 트리이소프로필 포스파이트 및 메틸 디페닐 포스파이트를 포함한다.

[0265] 용어 "스티빈"은, 예를 들어, 트리페닐스티빈, 트리시클로헥실스티빈 및 트리메틸스티빈을 포함한다.

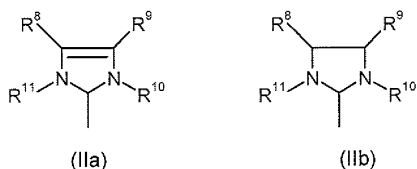
[0266] 용어 "술폰에이트"는, 예를 들어, 트리플루오로메탄술폰에이트, 토실레이트 및 메실레이트를 포함한다.

[0267] 용어 "술폰시드"는, 예를 들어, (CH₃)₂S(=O) 및 (C₆H₅)₂S=O를 포함한다.

[0268] 용어 "티오에테르"는, 예를 들어, CH₃SCH₃, C₆H₅SCH₃, CH₃OCH₂CH₂SCH₃ 및 테트라히드로티오펜을 포함한다.

[0269] 본원의 목적상, 용어 "피리딘"은, 예를 들어 WO-A-03/011455에서 그룹스에 의해 언급된 바와 같은 모든 질소-함유 리간드에 대한 총괄적 용어로서 사용된다. 그 예는, 피리딘, 피콜린 (α-, β- 및 γ-피콜린 포함), 루티딘 (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 및 3,5-루티딘 포함), 콜리딘 (2,4,6-트리메틸피리딘), 트리플루오로메틸피리딘, 페닐피리딘, 4-(디메틸아미노)피리딘, 클로로피리딘, 브로모피리딘, 니트로피리딘, 퀴놀린, 피리미딘, 피롤, 이미다졸 및 페닐이미다졸이다.

[0270] L이 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드 (또한 달리 지시되지 않는 한 본원에서 함께 "Im"으로서 언급됨)인 경우, 이는 통상적으로 하기 화학식 IIa 또는 IIb에 상응하는 구조를 갖는다.



[0271]

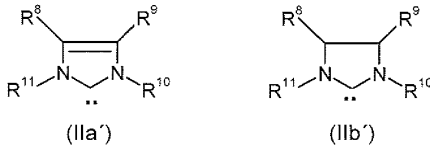
[0272] 상기 식에서,

[0273] R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 동일 또는 상이하고, 수소, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알킬닐, C₆-C₂₄-아릴, C₇-C₂₅-알크아릴, C₂-C₂₀ 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알킬닐옥시, C₆-C₂₀-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₀-아릴티오,

-Si(R)₃, -O-Si(R)₃, -O-C(=O)R, C(=O)R, -C(=O)N(R)₂, -NR-C(=O)-N(R)₂, -SO₂N(R)₂, -S(=O)R, -S(=O)₂R, -O-S(=O)₂R, 할로젠, 니트로 또는 시아노를 나타내고; 여기서, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹의 의미와 관련하여 상기 모든 경우에, R 기는 동일 또는 상이하고, 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0274] 적절한 경우, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 중 하나 이상은 서로 독립적으로, 하나 이상의 치환기, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₆-C₂₄-아릴, C₂-C₂₀ 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 헤테로시클릭, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실산, 디설피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 상기 언급된 이들 치환기는 또한, 화학적으로 가능한 한, 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0275] 단지 명료성을 고려하여, 본 특허출원에서 화학식 IIa 및 IIb로 나타낸 이미다졸린 및 이미다졸리딘 리간드의 구조는, 또한 각각 이러한 이미다졸린 및 이미다졸리딘 리간드에 대한 문헌에서 빈번히 나타나며 이미다졸린 및 이미다졸리딘의 카르벤 특성이 강조되는 화학식 IIa' 및 IIb'의 구조와 동등하다는 것이 부가될 수 있다. 이는 하기에 도시된 바람직한 관련 화학식 IIIa 내지 IIIu의 구조에 대해서도 유사하게 적용된다.



[0276] 화학식 A의 측면에서 L이 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드인 경우,

[0277] R⁸ 및 R⁹는 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 수소, C₆-C₂₄-아릴, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬을 나타내거나, 또는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로알킬 또는 아릴 구조를 형성한다.

[0278] 보다 바람직하게는

[0279] R⁸ 및 R⁹는 동일하고, 수소, 메틸, 프로필, 부틸 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0280] R⁸ 및 R⁹의 바람직한 및 보다 바람직한 의미는, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬 또는 C₁-C₁₀-알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₆-C₂₄-아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실산, 디설피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 치환기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 모든 이들 치환기는 또한, 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0281] 화학식 A의 측면에서 L이 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드인 경우,

[0282] R¹⁰ 및 R¹¹은 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₆-C₂₄-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, C₁-C₁₀-알킬술포네이트, C₆-C₁₀-아릴술포네이트를 나타낸다.

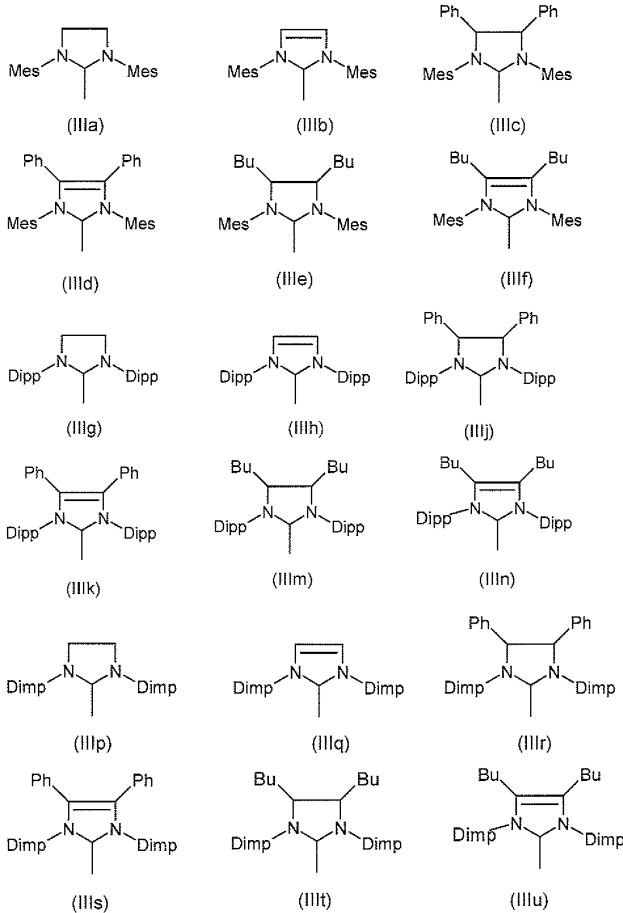
[0283] 보다 바람직하게는

[0284] R¹⁰ 및 R¹¹은 동일하고, i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸, 페닐, 2,6-디이소프로필페닐, 2,6-디메틸페닐, 또는 2,4,6-트리메틸페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

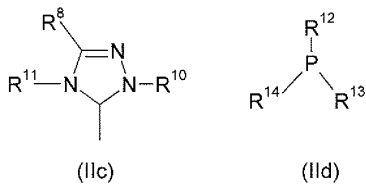
[0285] R¹⁰ 및 R¹¹의 이들 바람직한 의미는, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬 또는 C₁-C₁₀-알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₆-C₂₄-아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카

르복실산, 디술피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 치환기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 모든 이들 치환기는 또한, 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0287] 특히 바람직한 이미다졸린 및 이미다졸리딘 리간드는 하기 화학식 IIIa 내지 IIIu의 구조를 가지며, 여기서 "Ph"는 각 경우에 페닐을 의미하고, "Bu"는 부틸을 의미하고, "Mes"는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐을 나타내고, "Dipp"는 모든 경우에 2,6-디이소프로필페닐을 의미하고, "Dimp"는 2,6-디메틸페닐을 의미한다.



[0288] 추가의 바람직한 실시양태에서, L은 하기 화학식 IIc 및 IId를 가질 수 있다.



[0290] 상기 식에서,
 [0291] R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 화학식 IIa 및 IIb와 관련하여 상기에 정의된 바와 같은 모든 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한, 및 가장 바람직한 의미를 가질 수 있고,
 [0292] R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로시클릭 기를 나타낼 수 있다.
 [0293] 화학식 IIc 및 IId에서, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 또한, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₅-알킬, 특히 메틸, C₁-C₅-알콕시, 아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트

로, 카르복실산, 디술피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

- [0295] 보다 바람직한 실시양태에서, 리간드 L은,
- [0296] R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 가 동일 또는 상이하고, 보다 더 바람직하게는 동일하고, C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_8 -시클로알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로시클릭 기를 나타낼 수 있는 것인 화학식 IIId를 갖는다.
- [0297] 보다 더 바람직한 실시양태에서, 리간드 L은,
- [0298] R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 가 동일하고, 각각 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, n-헥실, 네오펜틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐, 톨릴, 2,6-디메틸페닐, 및 트리플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학식 IIId를 갖는다.
- [0299] 리간드 L이 화학식 IIId를 갖는 경우, 이는 가장 바람직하게는 PPh_3 , $P(p-Tol)_3$, $P(o-Tol)_3$, $PPh(CH_3)_2$, $P(CF_3)_3$, $P(p-FC_6H_4)_3$, $P(p-CF_3C_6H_4)_3$, $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$, $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$, $P(\text{이소프로필})_3$, $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$, $P(\text{시클로펜틸})_3$, $P(\text{시클로헥실})_3$, $P(\text{네오펜틸})_3$ 또는 $P(\text{네오펜틸})_3$ 을 나타낸다.

[0300] X^1 및 X^2 의 정의

- [0301] 화학식 A의 측매에서, X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이한 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이다.
- [0302] 화학식 A의 측매의 한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30} -알킬, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_3-C_{20} -알킬디케토네이트, C_6-C_{24} -아릴디케토네이트, C_1-C_{20} -카르복실레이트, C_1-C_{20} -알킬술포네이트, C_6-C_{24} -아릴술포네이트, C_1-C_{20} -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술포닐을 나타낸다.

- [0303] X^1 및 X^2 에 대한 의미로서 나열된 상기 언급된 모이어티는 또한 하나 이상의 추가의 치환기로, 예를 들어 할로젠, 바람직하게는 플루오린, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알콕시 또는 C_6-C_{24} -아릴에 의해 치환될 수 있고, 여기서 이들 기는 또한 이어서 할로젠, 바람직하게는 플루오린, C_1-C_5 -알킬, C_1-C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수도 있다.

- [0304] 바람직한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 각각 할로젠, 특히 플루오린, 염소, 브로민 또는 아이오딘, 벤조에이트, C_1-C_5 -카르복실레이트, C_1-C_5 -알킬, 페녹시, C_1-C_5 -알콕시, C_1-C_5 -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_1-C_5 -알킬술포네이트이다.

- [0305] 특히 바람직한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일하고, 각각 할로젠, 특히 염소, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 트리플루오로메탄술포네이트 (CF_3SO_3)이다.

[0306] R^1 의 정의

- [0307] 화학식 A에서, R^1 은 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴을 의미한다. R^1 은 바람직하게는 수소, C_1-C_{30} -알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐 또는 C_6-C_{24} -아릴을 나타낸다. R^6 은 특히 바람직하게는 수소이다.

[0308] R^6 의 정의

- [0309] 화학식 A에서, R^6 은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로-아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$, $-S(=O)R$, 또는 화학식 A에서 Y에 결합된 탄소 원자에 인접한 $C=O$ 또는 $C=S$ 구조 요소를 함유하는 기를 의미하고, 여기서 모든 경우에 R은 동일 또는 상이하고, 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타낸다. R^6 뿐만 아니라 R에 대해 주어진 의미는 각 경우에 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있다.
- [0310] R^6 은 전형적으로 C_1-C_{30} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$, $-S(=O)R$, $-CH(R^{61})-C(=O)(R^{62})$ 또는 $-CH(R^{61})-C(=S)(R^{62})$ 이고, 여기서 R^{61} 및 R^{62} 는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐을 나타내거나, 또는 R^{61} 은 대안적으로, 또한 수소를 나타낼 수 있거나, 또는 대안적으로, R^{61} 및 R^{62} 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있고, 여기서 모든 경우에 R은 동일 또는 상이하고, 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타낸다.
- [0311] R^6 , R , R^{61} 및 R^{62} 에 대해 주어진 바람직한 의미는 각 경우에 임의로 하나 이상의 C_1-C_{30} 알킬, 플루오로, 클로로, C_1-C_{20} 알콕시, C_6-C_{24} 아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있다.
- [0312] 하나의 바람직한 실시양태에서, R^6 은
- [0313] C_3-C_8 -시클로알킬,
- [0314] C_6-C_{24} -아릴,
- [0315] 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12} -알킬 (여기서, 후자는, 적절한 경우, 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 N-R (여기서, R은 상기 화학식 A에 대해 정의된 바와 같음)에 의해 개재될 수 있음), 및
- [0316] $-CH(R^{61})-C(=O)(R^{62})$ 또는 $-CH(R^{61})-C(=S)(R^{62})$ (여기서, R^{61} 및 R^{62} 는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐을 나타내고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 R^{61} 은 대안적으로, 또한 수소를 나타낼 수 있거나, 또는 대안적으로, R^{61} 및 R^{62} 는 이들의 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클릭 구조를 형성할 수 있음)
- [0317] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0318] C_3-C_8 -시클로알킬은 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함한다.
- [0319] C_6-C_{24} -아릴은 6 내지 24개의 골격 탄소 원자를 갖는 방향족 모이어티를 의미한다. 6 내지 10개의 골격 탄소 원자를 갖는 바람직한 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 카르보시클릭 방향족 라디칼로서는, 예를 들어 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐을 언급할 수 있다.
- [0320] C_1-C_{12} -알킬은, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실 또는 n-도데실일 수 있다.
- [0321] R^6 은 특히 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12} -알킬, 가장 바람직하게는 메틸 또는 이소프로필이다.
- [0322] R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 의 정의

- [0323] 화학식 B에서, R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 수소 또는 유기 또는 무기 모이어티일 수 있다.
- [0324] 적절한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 니트로, 시아노, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로시클릴, 헤테로아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, $-N(R)_2$, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)R$ 또는 $-S(=O)_2R$ (여기서, R은 동일 또는 상이하고, 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있음)이다. R^2 , R^3 , R^4 , R^5 에 대해 주어진 이들 의미는 각 경우에 임의로 하나 이상의 알킬, 알콕시, 할로젠, 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티에 의해 치환될 수 있다.
- [0325] 바람직한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고, 수소, 플루오린, 염소, 브로민, 아이오딘, 니트로, 시아노, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_2-C_{20} -알케닐옥시, C_2-C_{20} -알키닐옥시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_2-C_{20} -알콕시카르보닐, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{24} -아릴티오, $-N(R)_2$, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)R$ 또는 $-S(=O)_2R$ (여기서, R은 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_2-C_{24} -헤테로아릴을 의미하거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있음)이다. R^2 , R^3 , R^4 , R^5 에 대해 주어진 이들 바람직한 의미는 각 경우에 임의로 하나 이상의 C_1-C_{30} -알킬, C_1-C_{20} -알콕시, 할로젠, C_6-C_{24} -아릴 또는 헤테로아릴 모이어티에 의해 치환될 수 있다.
- [0326] 특히 바람직한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 니트로, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, C_5-C_8 -시클로알킬, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알콕시 또는 C_6-C_{24} -아릴이고, 가장 바람직하게는 페닐 또는 나프틸이다. C_1-C_{10} -알킬 및 C_1-C_{10} -알콕시 모이어티는 임의로 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 및/또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 $-N(R)-$ (여기서, R은 상기에 정의된 바와 같음)에 의해 개재될 수 있다.
- [0327] 또한, R^2 , R^3 , R^4 또는 R^5 중 둘 이상은 지방족 또는 방향족 구조를 통해 브릿징될 수도 있다. 예를 들어, R^3 및 R^4 는 화학식 B의 페닐 고리 내에서 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 융합 페닐 고리를 형성하고, 따라서 전체적으로 나프틸 구조가 생성될 수 있다.
- [0328] 적합한 촉매 조성물은 또한 하기 화학식 A1의 촉매를 사용하여 얻어진다.
- [0329] <화학식 A1>
-
- [0330]
- [0331] 상기 식에서, M, L, X^1 , X^2 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , n 및 E는 화학식 A에 대해 언급된 일반적인, 바람직한 및 특히 바람직한 의미를 가질 수 있다.
- [0332] 화학식 A1의 촉매는 원칙적으로, 예를 들어 US 2002/0107138 A1 (Hoveyda et al.)로부터 공지되어 있고, 이는 상기 문헌에 기재된 제법에 의해 얻어질 수 있다.

[0333] M이 루테튬이고,

[0334] X^1 및 X^2 둘 다 할로젠, 특히 둘 다 염소이고,

[0335] R^6 이 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{12} -알킬 라디칼이고,

[0336] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 가 화학식 A에 대해 언급된 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖고,

[0337] L이 화학식 A에 대해 언급된 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖고,

[0338] E가 CH_2 이고,

[0339] n이 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0인,

[0340] 화학식 A1의 촉매를 포함하는 촉매 시스템이 특히 바람직하다.

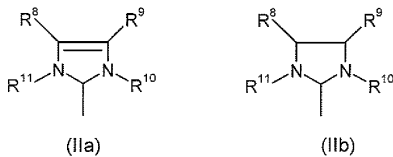
[0341] M이 루테튬이고,

[0342] X^1 및 X^2 둘 다 염소이고,

[0343] R^6 이 이소프로필 라디칼이고,

[0344] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 가 모두 수소이고,

[0345] L이 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 치환 또는 비치환된 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드이고,



[0346]

[0347] (여기서, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 은 동일 또는 상이하고, 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, C_7 - C_{25} -알크아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{20} 헤테로시클릴, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐옥시, C_6 - C_{20} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -알킬티오, C_6 - C_{20} -아릴티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, $-O-C(=O)R$, $C(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$, $-S(=O)R$, $-S(=O)_2R$, $-O-S(=O)_2R$, 할로젠, 니트로 또는 시아노를 나타냄)

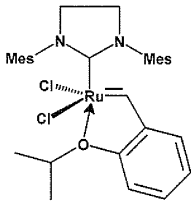
[0348] E가 CH_2 이고,

[0349] n이 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0인,

[0350] 화학식 A1의 촉매를 포함하는 촉매 시스템이 특별히 바람직하다.

[0351] 특별히 바람직한 화학식 A1의 촉매에서 R^8 , R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 의 이러한 의미는, 각 경우에 하나 이상의 추가의 치환기(들), 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬, C_1 - C_{10} -알콕시 또는 C_6 - C_{24} -아릴에 의해 치환될 수 있고, 이들 상기 언급된 치환기는 또한, 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, C_1 - C_5 -알킬, C_1 - C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 모이어티에 의해 치환될 수 있다.

[0352] 화학식 A1에 포함되고, 하기 구조 (여기서, Mes는 2,4,6-트리메틸페닐임)를 갖는 촉매를 사용하여 수득가능한 촉매 시스템이 매우 특히 바람직하다.



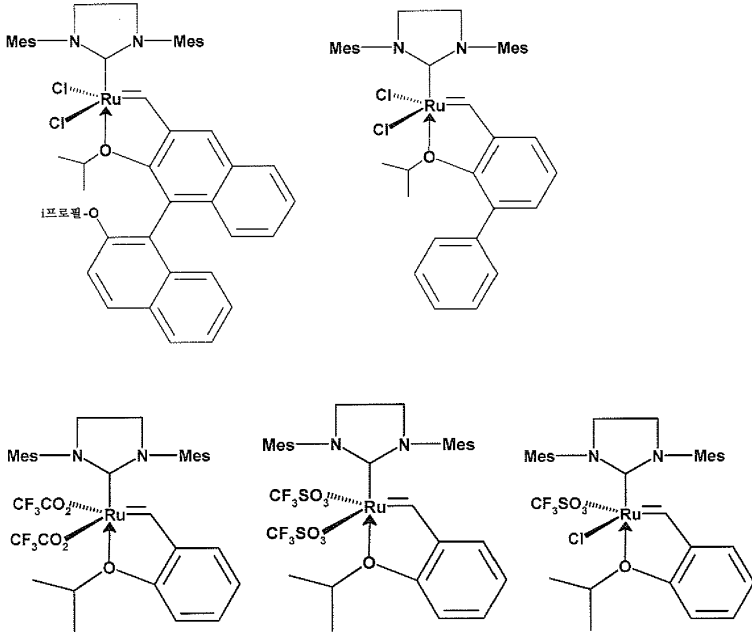
[0353]

[0354]

[0355]

이러한 촉매는 또한 문헌에서 "호베이다 촉매"로서 언급된다.

화학식 A1에 포함되는 추가의 적합한 촉매는 하기 화학식을 가지며, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐이다.



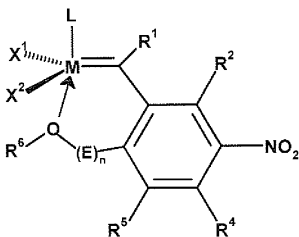
[0356]

[0357]

[0358]

본 발명에 따른 추가의 촉매 시스템은 하기 화학식 A2의 촉매를 사용하여 수득가능하다.

<화학식 A2>



[0359]

[0360]

[0361]

[0362]

[0363]

[0364]

[0365]

상기 식에서, M, L, X¹, X², R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, n 및 E는 화학식 A에 대해 언급된 일반적인 및 바람직한 의미를 갖는다.

화학식 A2의 촉매는 원칙적으로, 예를 들어, WO-A-2004/035596 (Grela)로부터 공지되어 있고, 이는 상기 문헌에 기재된 제법에 의해 얻어질 수 있다.

M이 루테튬이고,

X¹ 및 X² 둘 다 할로젠, 특히 둘 다 염소이고,

R이 수소이고,

R⁶이 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂-알킬이고,

[0366] R^2 , R^4 , 및 R^5 가 화학식 A에 대해 언급된 일반적인 및 바람직한 의미를 갖고,

[0367] L이 화학식 A에 대해 언급된 의미를 갖고,

[0368] E가 CH_2 이고,

[0369] n이 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0인,

[0370] 화학식 A2의 촉매를 사용하여 수득가능한 촉매 시스템이 특히 바람직하다.

[0371] M이 루테튬이고,

[0372] X^1 및 X^2 둘 다가 염소이고,

[0373] R^6 이 이소프로필이고,

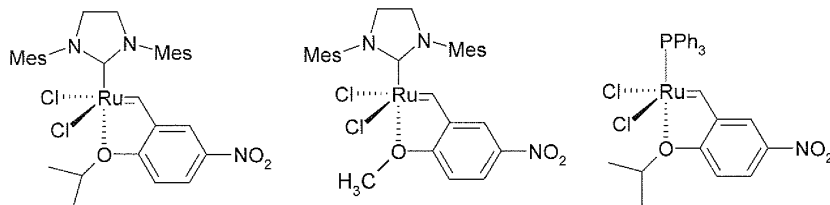
[0374] L이 화학식 IIa 또는 IIb (여기서, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 은 동일 또는 상이하고, 화학식 A1의 매우 특히 바람직한 촉매에 대해 언급된 의미를 가짐)의 치환 또는 비치환된 이미다졸 또는 이미다졸리딘 리간드이고,

[0375] E가 CH_2 이고,

[0376] n이 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0인,

[0377] 화학식 A2의 촉매를 사용하여 수득가능한 촉매 시스템이 매우 특히 바람직하다.

[0378] 화학식 A2에 포함되는 특히 유용한 촉매는 하기 구조를 가지며, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐이다.

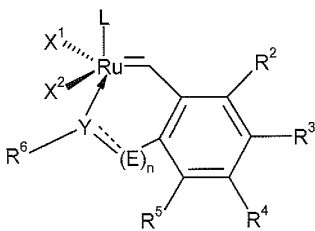


[0379]

[0380] 좌측에 도시된 촉매는 또한 문헌에서 "그렐라(Grela) 촉매"로서 언급된다.

[0381] 대안적 실시양태에서는, 하기 화학식 A3의 촉매가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.

[0382] <화학식 A3>



[0383]

[0384] 상기 식에서,

[0385] X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_6 - C_{24} -아릴, C_1 - C_{20} -알콕시, C_6 - C_{24} -아릴옥시, C_3 - C_{20} -알킬디케토네이트, C_6 - C_{24} -아릴디케토네이트, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알킬술포네이트, C_6 - C_{24} -아릴술포네이트, C_1 - C_{20} -알킬티올, C_6 - C_{24} -아릴티올, C_1 - C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1 - C_{20} -알킬술포닐을 의미하고,

[0386] L은 X^1 과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,

[0387] R^3 은 클로로, 플루오로, 브로모, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-OC(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$,

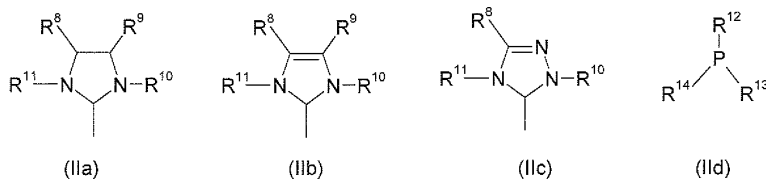
$-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,

- [0388] R^4 는 H, 할로겐, 니트로, 시아노, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,
- [0389] R^2 및 R^5 는 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0390] R^6 은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$ 또는 $-N(SO_2-R)_2$, $-S(=O)R$ 또는 $-S(=O)_2R$ 이고,
- [0391] n은 0 또는 1이고,
- [0392] 여기서, n = 1인 경우, 요소 $Y-\overset{\text{---}}{\text{---}}(E)_n$ 은, Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 또는 이중 결합에 의해 연결된 것을 의미하고, 여기서
- [0393] (i) Y 및 $(E)_n$ 이 단일 결합에 의해 연결된 경우,
- [0394] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고,
- [0395] E는 CH_2 이거나, 또는
- [0396] (ii) Y 및 $(E)_n$ 이 이중 결합에 의해 연결된 경우,
- [0397] Y는 N 또는 P이고,
- [0398] E는 CH이고,
- [0399] n = 0인 경우,
- [0400] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R 또는 P-R이고, 상기 화학식 A3에 도시된 페닐 모이어티에 단일 결합에 의해 직접 연결되고,
- [0401] 여기서, 화학식 A3의 상기 모든 경우에,
- [0402] R은 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_2-C_{24} -헤테로아릴을 의미하거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있다.
- [0403] 화학식 A3에 따른 촉매의 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한 또는 가장 바람직한 정의가 " C_2-C_{20} 헤테로시클릭" 및 " C_2-C_{20} 헤테로아릴"을 언급하는 한, 이는 항상, 각각의 헤테로시클릭 고리가, 탄소 원자의 수 이외에 안정한 헤테로시클릭 구조가 형성되도록 하는 수의 헤테로 원자를 함유한다는 것을 암시한다 (안정한 " C_2 헤테로시클릭"은 예를 들어 고리 내의 2개의 탄소 원자 및 3개의 질소 원자를 포함하는 트리아졸릴 모이어티임).
- [0404] **화학식 A3에 대한 X^1 및 X^2 의 정의**
- [0405] 상기에 도시된 화학식 A3에서, X^1 및 X^2 에 대한 의미로서 나열된 모이어티는 또한 하나 이상의 추가의 기로, 예를 들어 할로겐, 바람직하게는 플루오린, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알콕시 또는 C_6-C_{24} -아릴에 의해 치환될 수 있고, 여기서 이들 기는 또한 다시 한번 할로겐, 바람직하게는 플루오린, C_1-C_5 -알킬, C_1-C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.
- [0406] 바람직한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 각각 할로겐, 특히 플루오린, 염소, 브로민 또는 아이

오딘, 벤조에이트, C₁-C₅-카르복실레이트, C₁-C₅-알킬, 페녹시, C₁-C₅-알콕시, C₁-C₅-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₁-C₅-알킬술포네이트이다.

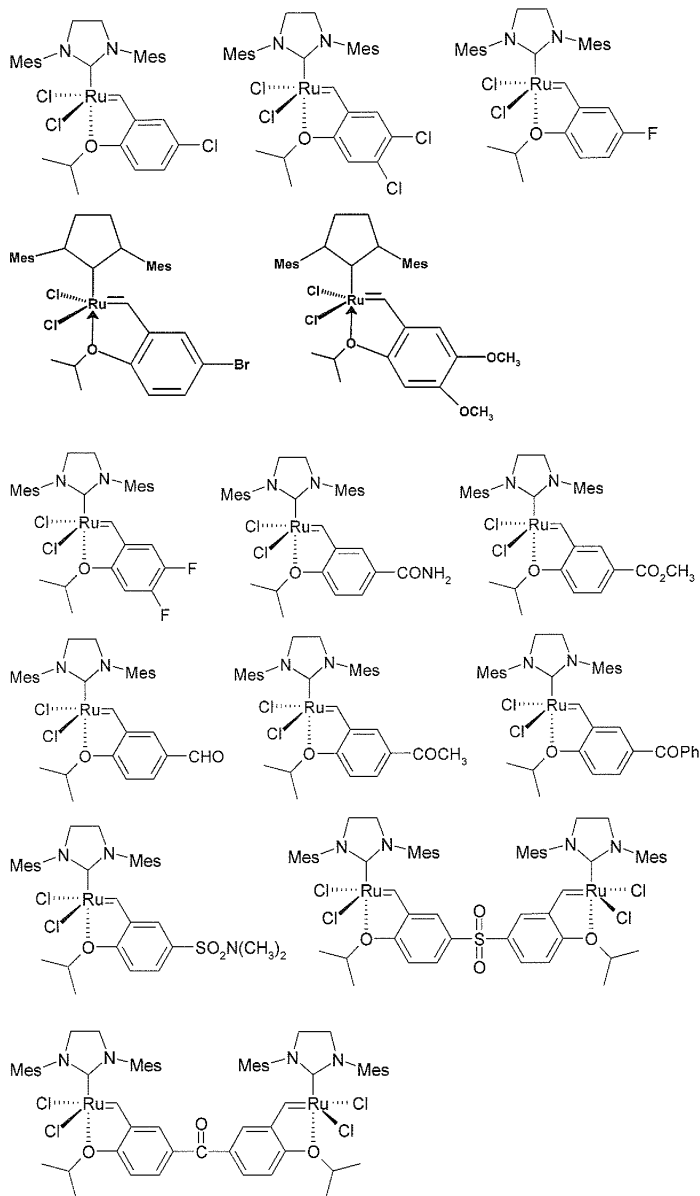
- [0407] 특히 바람직한 실시양태에서, X¹ 및 X²는 동일하고, 각각 할로젠, 특히 염소, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), 메실레이트 (CH₃SO₃) 또는 트리플루오로메탄술포네이트 (CF₃SO₃)이다.
- [0408] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는,
- [0409] Y가 산소 또는 황이고;
- [0410] X¹ 및 X²가 동일하고, 각각 클로로, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), 메실레이트 (CH₃SO₃) 또는 트리플루오로메탄술포네이트 (CF₃SO₃)이고,
- [0411] R³이 -C(=O)R, -C(=O)OR, -OC(=O)R, -C(=O)N(R)₂, 클로로, 플루오로, 브로모, -NR-C(=O)-N(R)₂ 또는 -SO₂N(R)₂이고,
- [0412] R⁴가 수소, 할로젠, 니트로, 시아노, C₁-C₁₄ 알킬, C₁-C₁₄ 알콕시, C₁-C₁₄ 알킬티오, -Si(R)₃, -O-Si(R)₃, C₆-C₁₄ 아릴, C₆-C₁₄ 아릴옥시, C₂-C₁₄ 헤테로시클릭, C₂-C₁₄ 헤테로아릴, -C(=O)R, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -NR-C(=O)-N(R)₂, -SO₂N(R)₂ 또는 -N(SO₂-R)₂, -S(=O)R 또는 -S(=O)₂R이고,
- [0413] R² 및 R⁵가 각각 수소, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C₁-C₁₄ 알킬, C₁-C₁₄ 알콕시, C₁-C₁₄ 알킬티오, -Si(R)₃, -O-Si(R)₃, C₆-C₁₄ 아릴옥시, C₆-C₁₄ 아릴, C₂-C₁₄ 헤테로시클릭, C₂-C₁₄ 헤테로아릴, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -NR-C(=O)-N(R)₂, -SO₂N(R)₂ 또는 -N(SO₂-R)₂이고,
- [0414] R⁶이 H, C₁-C₁₄ 알킬, C₁-C₁₄ 알콕시, C₁-C₁₄ 알킬티오, -Si(R)₃, -O-Si(R)₃, C₆-C₁₄ 아릴, C₆-C₁₄ 아릴옥시, C₂-C₁₄ 헤테로시클릭, C₂-C₁₄ 헤테로아릴, -C(=O)OR, -C(=O)N(R)₂, -NR-C(=O)-N(R)₂, -SO₂N(R)₂ 또는 -N(SO₂-R)₂이고,
- [0415] n이 0 또는 1이고,
- [0416] E가 CH₂이고,
- [0417] 여기서, n = 1인 경우, Y는 단일 결합에 의해 E에 연결되고,
- [0418] n = 0인 경우, Y는 화학식 A3에 도시된 페닐 모이어티에 직접 연결되고,
- [0419] 여기서, 이러한 바람직한 실시양태의 상기 모든 경우에,
- [0420] R이 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₈-알킬, C₅-C₆-시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₆-C₁₄-아릴 또는 C₂-C₁₄-헤테로아릴을 의미하는 것인,
- [0421] 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0422] 보다 더 바람직한 실시양태에서는,
- [0423] Y가 산소이고,
- [0424] X¹ 및 X²가 동일하고, 각각 클로로 또는 각각 R'COO (여기서, R'는 C₁-C₃ 알킬임)이고,
- [0425] R³이 -C(=O)R, -C(=O)OR, -OC(=O)R, -C(=O)N(R)₂, 클로로, 플루오로, 브로모, -NR-C(=O)-N(R)₂, -SO₂N(R)₂ 또는 -N(SO₂-R)₂이고,

- [0426] R^2 및 R^5 가 각각 수소이고,
- [0427] R^4 가 H, 클로로, 플루오로, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-NR-C(=O)-N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$ 또는 $-N(SO_2-R)_2$ 이고,
- [0428] R^6 이 C_1-C_6 알킬, 특히 이소프로필 또는 이소부틸이고,
- [0429] n이 0 또는 1이고,
- [0430] E가 CH_2 이고,
- [0431] 여기서, n = 1인 경우, Y는 단일 결합에 의해 E에 연결되고,
- [0432] n = 0인 경우, Y는 화학식 A3에 도시된 페닐 모이어티에 직접 연결되고,
- [0433] 여기서, 화학식 A3의 상기 모든 경우에,
- [0434] R이 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_8 -알킬, C_5-C_6 -시클로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐 모이어티를 의미하는 것인,
- [0435] 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0436] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서는, L이 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 및 IId의 구조로부터 선택될 수 있는 것인 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 루테늄 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.

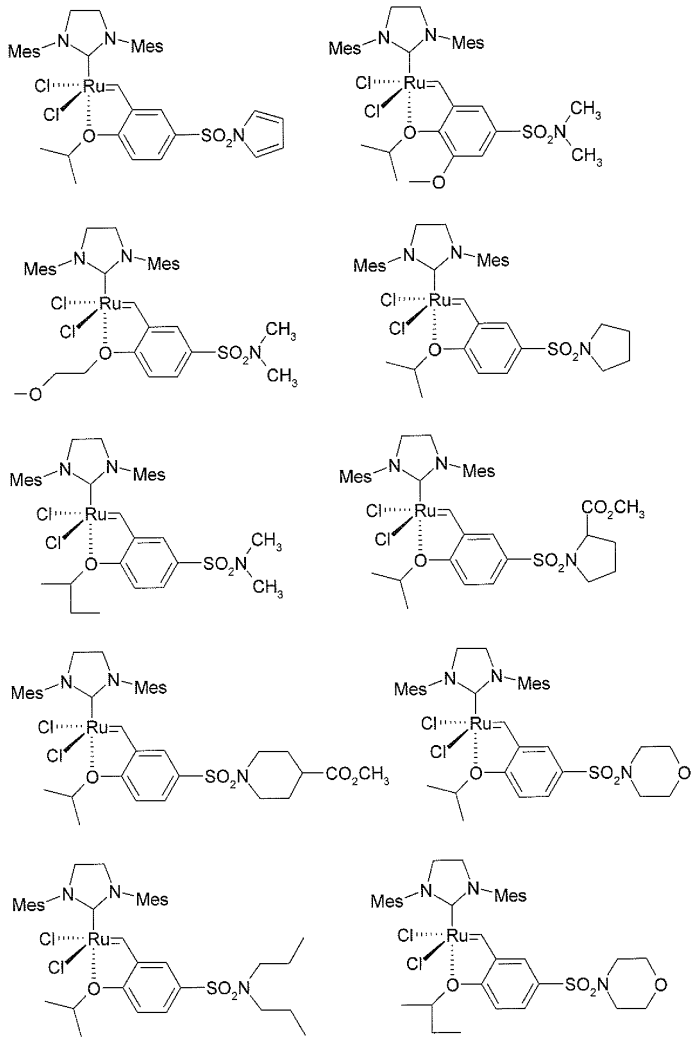


- [0437] 상기 식에서,
- [0438] R^{10} 및 R^{11} 은 각각 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{25} 알크아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_1-C_{20} 헤테로시클릭, $-C(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-NR-C(=O)-N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0440] R^8 및 R^9 는 각각 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, $C(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-NR-C(=O)-N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$, $-S(=O)R$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-O-S(=O)_2R$, 할로젠, 니트로 또는 시아노 기이고;
- [0441] R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 각각 C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로시클릭 기이고;
- [0442] 여기서, 화학식 IIa, IIb, IIc 및 IId의 구조와 관련하여 상기 모든 경우에,
- [0443] R은 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_6-C_{24} -헤테로아릴을 의미한다.
- [0444] 보다 더 바람직한 실시양태에서는, 리간드 L이 화학식 IIa 또는 IIb의 구조를 갖고, 여기서 R^{10} 및 R^{11} 은 각각 아릴 기, 보다 바람직하게는 각각 치환된 페닐 기, 가장 바람직하게는 각각 2,4,6-트리메틸페닐이고, R^8 및 R^9 는 각각 수소인, 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0445] 또 다른 바람직한 실시양태에서는, 리간드 L이 화학식 IId의 구조를 갖고, 여기서 R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 가 각각 시클로헥실인, 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0446] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서는,

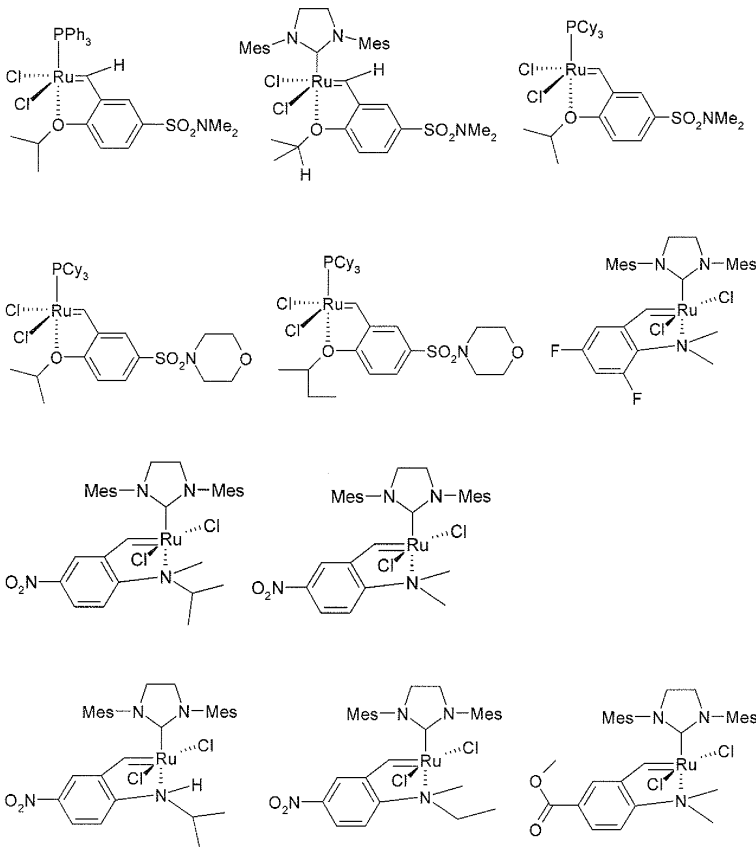
- [0447] X^1 및 X^2 가 각각 클로로이고;
- [0448] L이 상기에 정의된 바와 같은 화학식 IIa 또는 IIb의 구조를 갖고;
- [0449] Y가 산소이고;
- [0450] R^3 이 $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-OC(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, 클로로, 플루오로, 브로모, $-NR-C(=O)-N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0451] R^4 가 H, 할로겐, 니트로, 시아노, C_1-C_{14} 알킬, C_1-C_{14} 알콕시, C_1-C_{14} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{14} 아릴, C_6-C_{14} 아릴옥시, C_2-C_{14} 헤테로시클릭, C_2-C_{14} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-S(=O)_2R$, $-S(=O)R$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0452] R^2 및 R^5 가 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C_1-C_{14} 알킬, C_1-C_{14} 알콕시, C_1-C_{14} 알킬티오, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{14} 아릴옥시, C_6-C_{14} 아릴, C_2-C_{14} 헤테로시클릭, C_2-C_{14} 헤테로아릴, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0453] R^6 이 H, C_1-C_{14} 알킬, C_1-C_{14} 알콕시, C_1-C_{14} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{12} 아릴, C_6-C_{12} 아릴옥시, C_2-C_{12} 헤테로시클릭, C_2-C_{12} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-NR-C(=O)-N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$ 또는 $-N(SO_2-R)_2$ 이고,
- [0454] 여기서, 상기 모든 경우에,
- [0455] R이 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_8 -알킬, C_5-C_6 -시클로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐 모이어티를 의미하는 것인,
- [0456] 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 루테늄 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0457] 본 발명의 보다 더 바람직한 실시양태에서는,
- [0458] X^1 및 X^2 가 각각 클로로이고,
- [0459] L이 화학식 IIa 또는 IIb의 일반적 구조를 갖고,
- [0460] Y가 산소이고,
- [0461] R^3 이 클로로, 플루오로, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0462] R^4 가 H, 클로로, 플루오로, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-OC(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,
- [0463] R^2 및 R^5 가 각각 수소이고,
- [0464] R^6 이 C_1-C_6 알킬, 특히 이소프로필 또는 이소부틸이고,
- [0465] 여기서, 상기 모든 경우에,
- [0466] R이 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_6 -알킬, C_5-C_6 -시클로알킬, C_2-C_6 -알케닐, C_2-C_6 -알키닐, 페닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴 또는 피리디닐 모이어티를 의미하는 것인,
- [0467] 화학식 A3의 일반적 구조를 갖는 착물 촉매가 신규한 촉매 조성물을 얻기에 적합하다.
- [0468] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서는, 하기 구조로부터 선택된 촉매가 신규한 촉매 조성물의 제조에 사용된다.



[0469]



[0470]



[0471]

[0472]

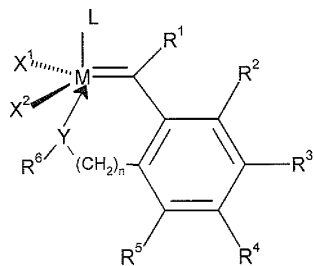
상기에 기재된 화학식 A3의 촉매는 그의 바람직한, 보다 바람직한, 특히 바람직한, 및 가장 바람직한 실시양태에서 EP-A-1 905 777에 기재된 제법에 따라 제조될 수 있다.

[0473]

본 발명의 한 실시양태에서는, 화학식 I에 포함되는 하기 화학식 A4 (여기서, n은 1임)의 촉매가 사용될 수 있다.

[0474]

<화학식 A4>



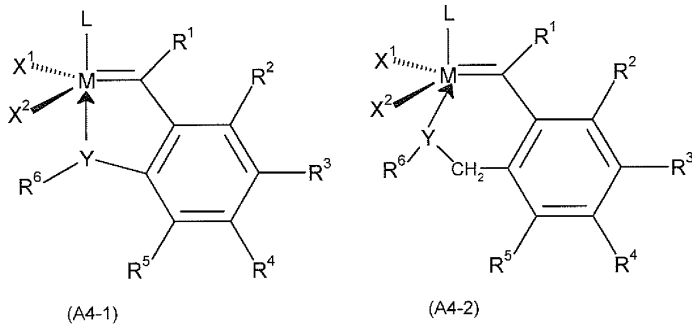
[0475]

[0476]

상기 식에서, M, L, Y, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 n은 화학식 A에 대해 주어진 모든 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 의미를 갖는다.

[0477]

따라서, 화학식 A4는 하기 화학식 A4-1 (여기서, n = 0) 및 A4-2 (여기서, n = 1)에 따른 촉매를 포함하며, 이들 둘 다 본 발명의 촉매 조성물의 제조에 사용될 수 있다.

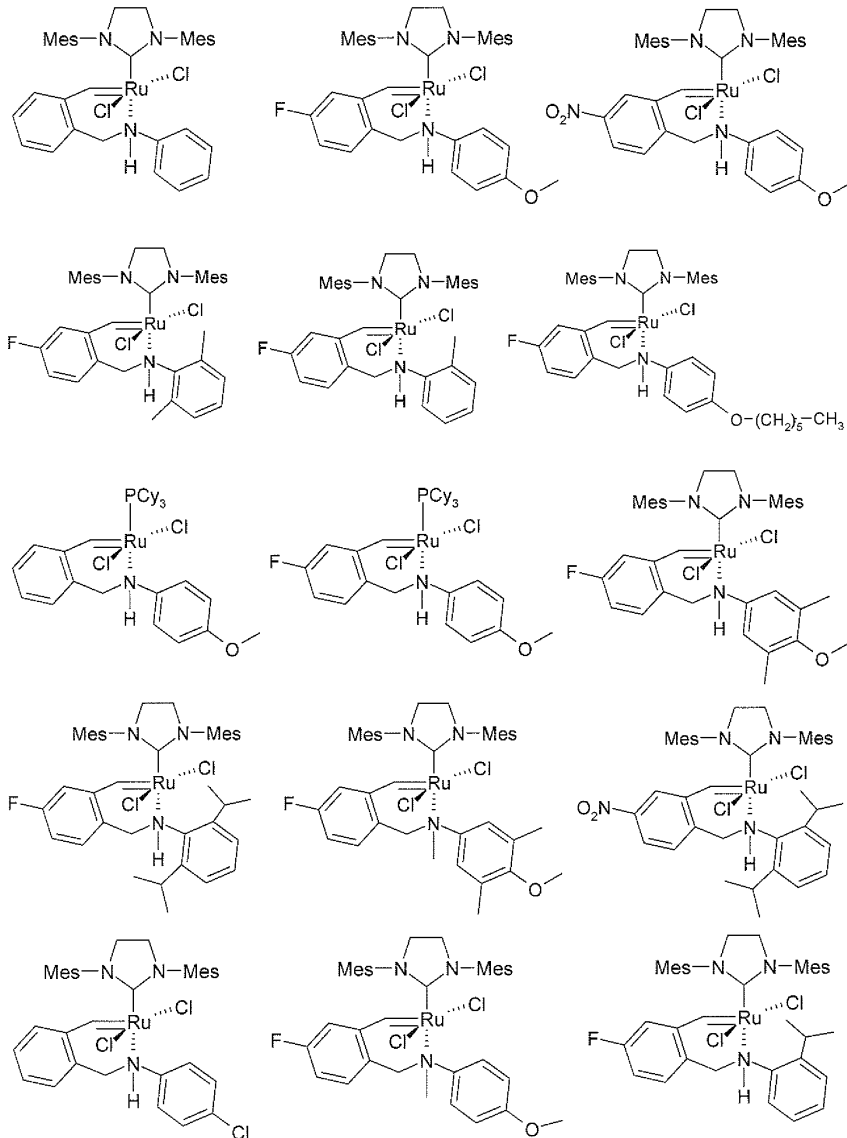


[0478]

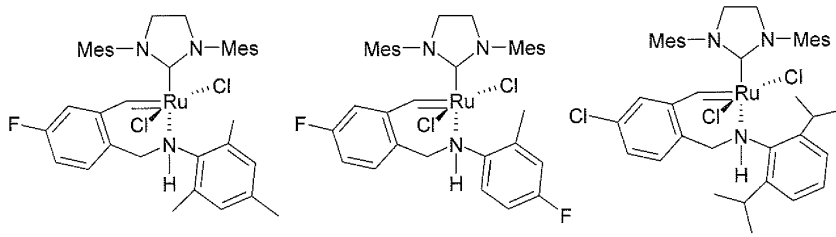
[0479] 상기 식에서, M, L, Y, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶은 화학식 A에 대해 주어진 모든 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 의미를 갖는다.

[0480] 본 발명에 따른 촉매 조성물의 제조에 사용하기 위한 바람직한 촉매에서, M은 루테튬이고, Y는 산소 또는 NH이고, 여기서 L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 n은 화학식 A에 대해 주어진 모든 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 의미를 갖는다.

[0481] 화학식 A4에 포함되는, 특히 화학식 A4-2에 포함되는 적합한 촉매는 하기 구조를 갖는다.



[0482]



[0483]

[0484]

본 발명의 특정 실시양태에서는,

[0485]

R^6 이 아릴 기, 바람직하게는 2번 위치에서 C_1-C_{10} -알콕시 또는 $-N(R)_2$ (여기서, R은 동일 또는 상이하고, 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬을 나타냄)에 의해 치환된 페닐 기를 의미하고,

[0486]

여기서, M, L, Y, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 가 화학식 A4에 대해 주어진 것과 동일한 의미를 갖는 것인

[0487]

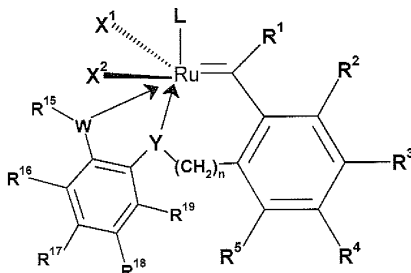
화학식 A4의 촉매가 사용될 수 있다.

[0488]

이러한 특정 실시양태에서, 치환기 R^6 은 이어서 알콕시 기 내의 산소 또는 $N(R)_2$ 치환기 내의 질소를 통해 착물 촉매의 금속에 배위될 수 있다. 따라서, 이러한 특정 촉매는 하기 화학식 A5를 갖는다.

[0489]

<화학식 A5>



[0490]

상기 식에서,

[0491]

Y는 산소 (O) 또는 $-NR$ (여기서, R은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타냄)이고,

[0492]

W는 산소 (O) 또는 NR^7 (여기서, R^7 은 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬임)이고,

[0493]

R^{15} 는 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고,

[0494]

R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고,

[0495]

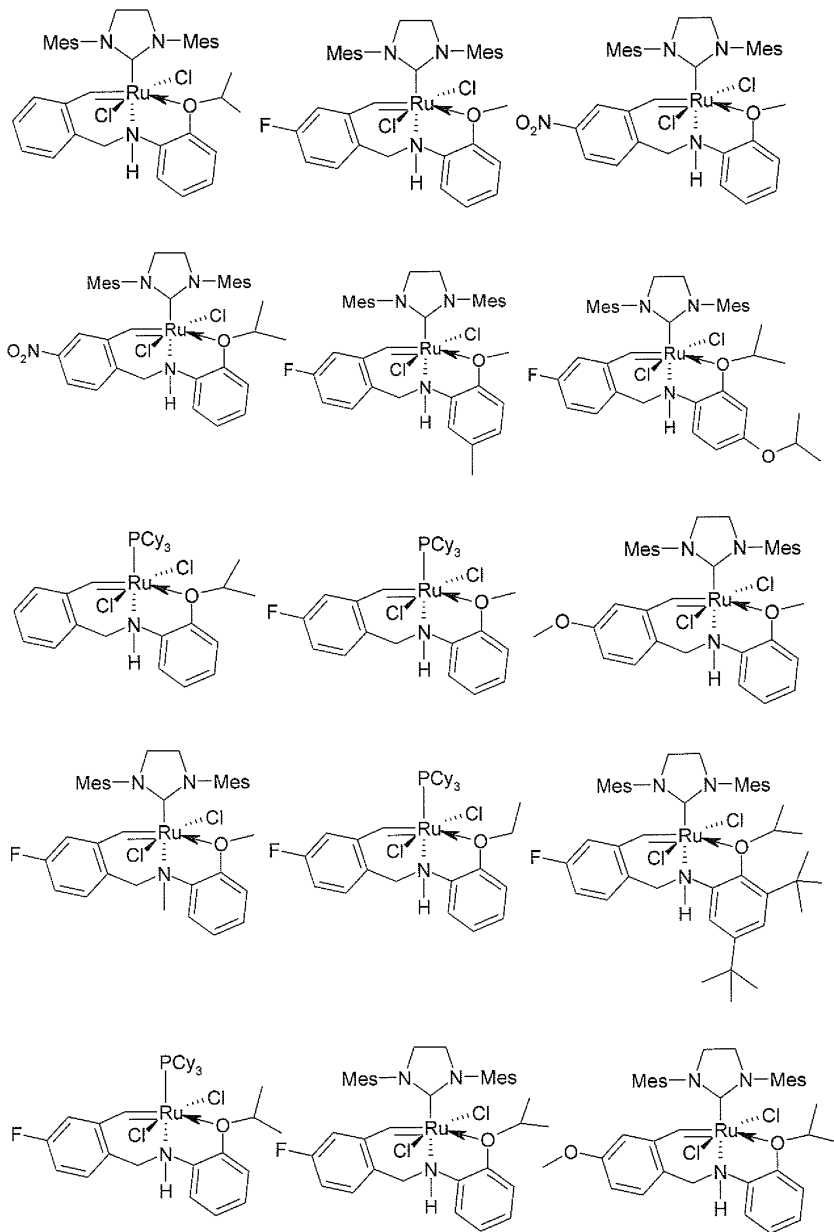
L, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 화학식 A에 대해 주어진 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖는다.

[0496]

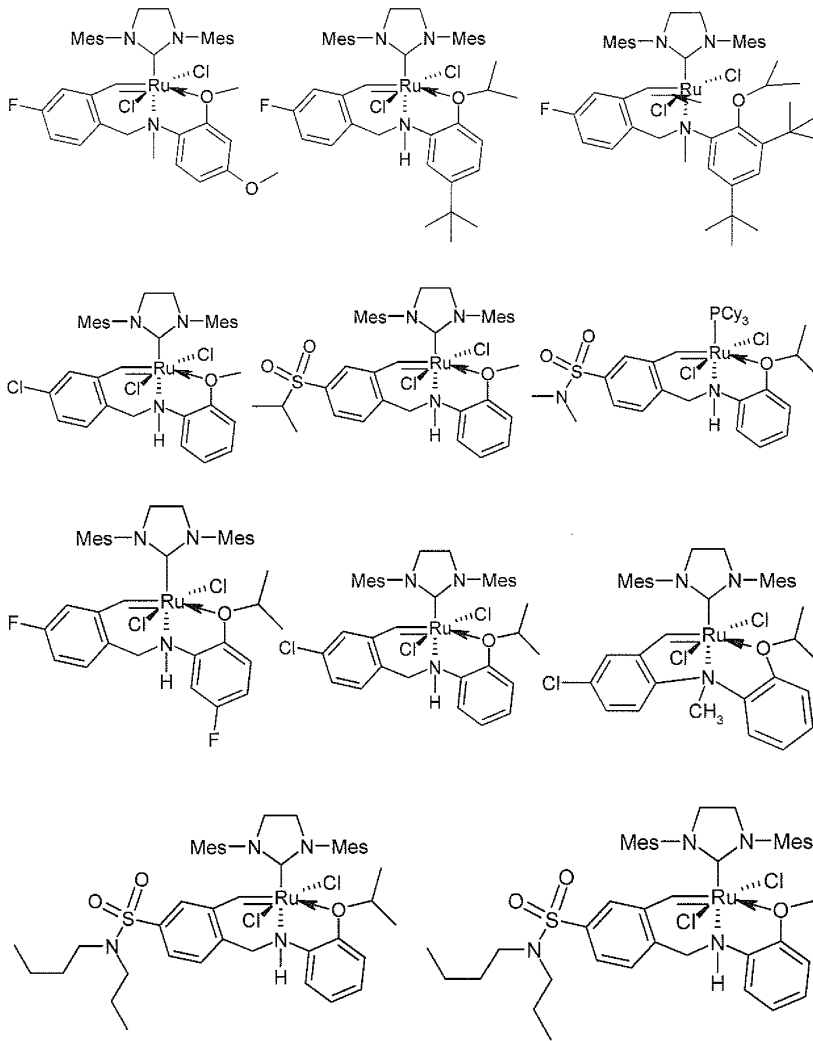
화학식 A5는 하기 화학식 A5-1 (여기서, $n = 0$) 및 A5-2 (여기서, $n = 1$)에 따른 촉매를 포함하며, 이들 둘 다 본 발명의 촉매 조성물의 제조에 사용될 수 있다.

[0497]

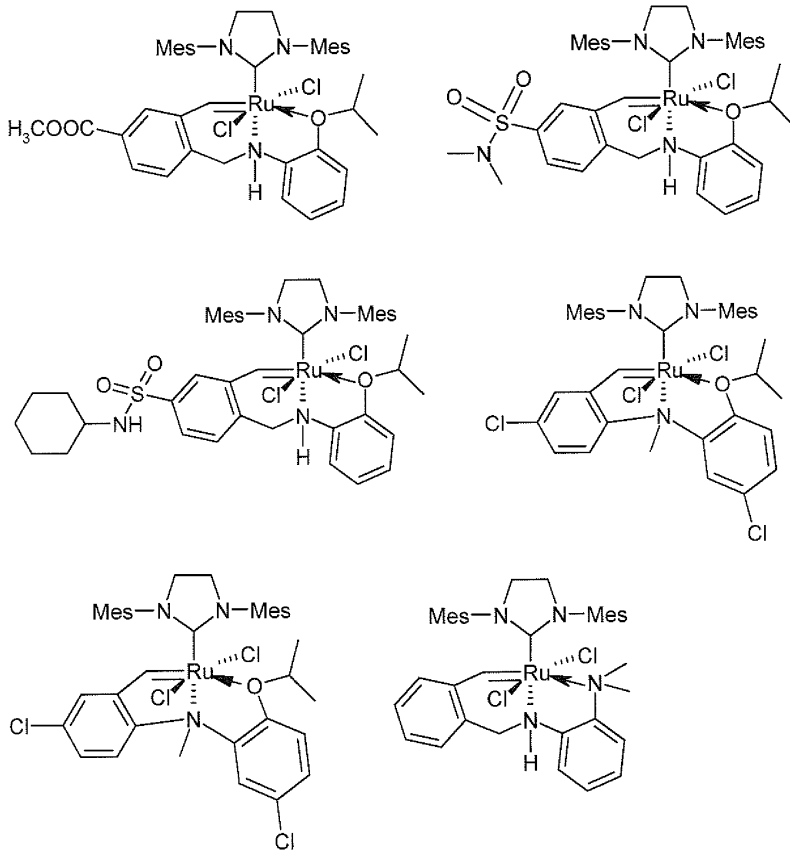
[0514] 화학식 A5에 포함되는 적합한 촉매는 하기 구조를 갖는다.



[0515]



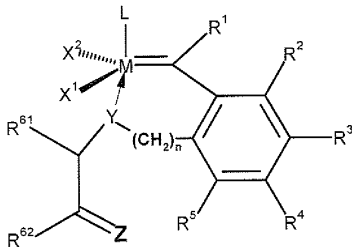
[0516]



[0517]

[0518] 추가의 대안적 실시양태는, 하기 화학식 A6의 촉매를 사용하여 수득가능한 본 발명에 따른 촉매 시스템을 제공한다.

[0519] <화학식 A6>



[0520]

[0521] 상기 식에서,

[0522] M은 루테튬 또는 오스뮴, 바람직하게는 루테튬이고,

[0523] Z는 산소 (O) 또는 황 (S)이고,

[0524] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R⁷ 또는 P-R⁷ (여기서, R⁷은 하기에 기재되는 의미를 가짐)이고,

[0525] X¹ 및 X²는 동일 또는 상이한 리간드이고,

[0526] R¹은 H, 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴이고,

[0527] R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일 또는 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 치환기이고,

[0528] R⁶¹은 H, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술폰피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있고,

[0529] R⁶²는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술폰피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있거나,

[0530] 또는 대안적으로, R⁶¹ 및 R⁶²는 이들이 결합되어 있는 2개의 인접한 탄소 원자와 함께 시클릭 구조를 형성할 수 있고,

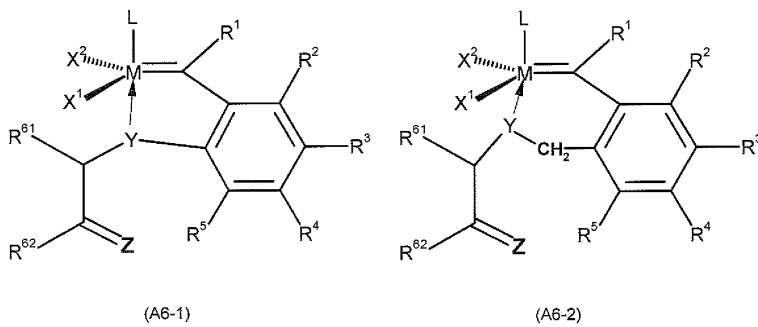
[0531] L은 리간드이고,

[0532] R⁷은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술폰피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있고,

[0533] n은 0 또는 1이다.

[0534] 화학식 A6의 촉매는 원칙적으로 공지되어 있다. 대표적인 이러한 부류의 화합물은, WO-A1-2008/034552 (Arlt et al.) 및 WO-A-2011/079799 (Zhan)에 기재된 촉매이다. 촉매는 상업적으로 입수가능하거나, 또는 인용된 참고문헌에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0535] 화학식 A6은 하기 화학식 A6-1 (여기서, n = 0) 및 A6-2 (여기서, n = 1)에 따른 촉매를 포함하며, 이들 둘 다 본 발명의 촉매 조성물의 제조에 사용될 수 있다.



[0536]

[0537] 상기 식에서, L, M, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Y, R⁶¹ 및 R⁶²는 화학식 A6에 대해 주어진 것과 동일한 의미를 갖는다.

[0538] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2의 촉매에서, L은 리간드, 통상적으로 전자 공여체 기능을 갖는 리간드이다. L은 화학식 A와 관련하여 상기에 기재된 바와 같은 모든 의미를 가질 수 있다. 이는 특히 P(X³)₃ 리간드 (여기서, X³은 각각, 서로 독립적으로, C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-시클로알킬 또는 아릴을 나타냄)를 나타낼 수 있거나, 또는 L은 화학식 A의 촉매와 관련하여 상기에서 추가로 화학식 IIa, IIb, 및 IIIa 내지 IIIIn에서 정의된 바와 같은 치환 또는 비치환된 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드이다.

[0539] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2에서 알킬은 바람직하게는 C₁-C₆-알킬을 의미하며, 이는 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필 또는 n-헥실이다.

[0540] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2에서 시클로알킬은 바람직하게는 C₃-C₈-시클로알킬을 의미하며, 이는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함한다.

[0541] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2에서 아릴은 6 내지 24개의 골격 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼이다. 6 내지 10개의 골격 탄소 원자를 갖는 바람직한 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 카르보시클릭 방향족 라디칼은, 예를 들어, 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 및 안트라세닐이다.

[0542] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2의 촉매에서, X¹ 및 X²는 동일 또는 상이한 리간드이고, 이는 예를 들어, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-

C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐일 수 있다.

[0543] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2의 촉매에서, 상기 언급된 리간드 X¹ 및 X²는 또한 하나 이상의 추가의 치환기로, 예를 들어 할로젠, 바람직하게는 플루오린, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₆-C₂₄-아릴에 의해 치환될 수 있고, 여기서 이들 치환기는 임의로 또한 이어서 할로젠, 바람직하게는 플루오린, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0544] 촉매 (A6) 뿐만 아니라 (A6-1) 및 (A6-2)의 바람직한 실시양태에서, X¹ 및 X²는 동일 또는 상이하고, 각각 할로젠, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민, 벤조에이트, C₁-C₅-카르복실레이트, C₁-C₅-알킬, 페녹시, C₁-C₅-알콕시, C₁-C₅-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₆-C₂₄-아릴 또는 C₁-C₅-알킬술포네이트이다.

[0545] 촉매 (A6) 뿐만 아니라 (A6-1) 및 (A6-2)의 특히 바람직한 실시양태에서, X¹ 및 X²는 동일하고, 각각 할로젠, 특히 염소, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), 메실레이트 (2,4,6-트리메틸페닐) 또는 CF₃SO₃ (트리플루오로메탄술포네이트)이다.

[0546] 화학식 A6 뿐만 아니라 A6-1 및 A6-2의 촉매에서, R⁶¹ 및 R⁶²는 동일 또는 상이하고, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술포닐을 나타내고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있으나, R⁶¹은 또한 대안적으로 수소를 나타낼 수 있다.

[0547] 바람직한 화학식 A6의 촉매에서, R⁶¹ 및 R⁶²는 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐옥시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬아미노, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₄-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐을 나타내고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있으나, R⁶¹은 또한 대안적으로 수소를 나타낼 수 있거나, 또는 대안적으로, R⁶¹ 및 R⁶²는 이들이 결합되어 있는 2개의 인접한 탄소 원자와 함께 시클릭 구조를 형성할 수 있다.

[0548] 보다 바람직하게는, R⁶¹은 수소이고, R⁶²는 C₃-C₂₀-시클로알킬, C₆-C₂₄-아릴 또는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂-알킬이고, 여기서 후자는 임의로 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소에 의해 개재될 수 있거나, 또는 대안적으로, R⁶¹ 및 R⁶²는 이들이 결합되어 있는 2개의 인접한 탄소 원자와 함께 시클릭 구조를 형성할 수 있다. 이러한 바람직한 정의에서, C₃-C₂₀-시클로알킬은 이 경우, 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함하고, C₁-C₁₂-알킬은, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실 또는 n-도데실일 수 있고, C₆-C₂₄-아릴 라디칼은 6 내지 24개의 골격 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼, 보다 바람직하게는 6 내지 10개의 골격 탄소 원자를 갖는 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 카르보시클릭 방향족 라디칼, 가장 바람직하게는 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐이다.

[0549] 화학식 A6에서, R¹은 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이다. R¹은 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₃₀-알킬 라디칼, C₂-C₂₀-알케닐 라디칼, C₂-C₂₀-알키닐 라디칼 또는 C₆-C₂₄-아릴 라디칼이다. R¹은 특히 바람직하게는 수소이다.

[0550] 화학식 A6의 촉매에서, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일 또는 상이하고, H, 유기 또는 무기 치환기일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, R², R³, R⁴, R⁵는 동일 또는 상이하고, 각각 H, 할로젠, 니트로, CF₃, 알킬, 시클로알킬, 알케

닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 알킬, 알콕시, 할로젠, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있다. 보다 바람직하게는 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고, H, 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브로민, 니트로, CF_3 , C_1-C_{30} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_2-C_{20} -알케닐옥시, C_2-C_{20} -알키닐옥시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_2-C_{20} -알콕시카르보닐, C_1-C_{20} -알킬아미노, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{24} -아릴티오, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술피닐이고, 이들 각각은 임의로 하나 이상의 C_1-C_{30} -알킬, C_1-C_{20} -알콕시, 할로젠, C_6-C_{24} -아릴 또는 헤테로아릴 치환기에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고, 각각 니트로, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12} -알킬 또는 C_6-C_{20} -시클로알킬 라디칼, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{20} -알콕시 라디칼 또는 C_6-C_{24} -아릴 라디칼, 가장 바람직하게는 페닐 또는 나프틸이다. C_1-C_{12} -알킬 및 C_1-C_{20} -알콕시 기는 임의로 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소에 의해 개재될 수 있다.

[0551] 또한, R^2 , R^3 , R^4 또는 R^5 중 둘 이상은 지방족 또는 방향족 구조를 통해 브릿징될 수 있다. 예를 들어, R^3 및 R^4 는 화학식 Q의 페닐 고리 내에서 이들이 결합되어 있는 탄소 원자를 포함하여 융합 페닐 고리를 형성하고, 따라서 전체적으로 나프틸 구조가 생성될 수 있다.

[0552] M이 루테튬이고,

[0553] Y가 산소 (O)이고,

[0554] Z가 산소 (O)이고,

[0555] X^1 및 X^2 둘 다 할로젠, 특히, 둘 다 염소이고,

[0556] R^1 이 수소이고,

[0557] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 가 화학식 A6에 대해 주어진 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖고,

[0558] R^{61} , R^{62} 이 화학식 A6에 대해 주어진 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖고,

[0559] L이 화학식 A6에 대해 주어진 일반적인, 바람직한 및 보다 바람직한 의미를 갖는 것인

[0560] 화학식 A6의 촉매가 특히 바람직하다.

[0561] M이 루테튬이고,

[0562] Y가 산소 (O)이고,

[0563] Z가 산소 (O)이고,

[0564] X^1 및 X^2 둘 다 염소이고,

[0565] R^1 이 수소이고,

[0566] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 가 모두 수소이고,

[0567] R^{61} 이 메틸이고,

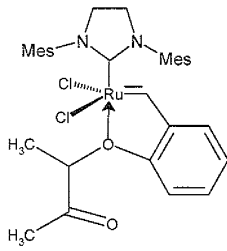
[0568] R^{62} 가 메틸이고,

[0569] L이 화학식 A에 대해 정의된 바와 같은 화학식 IIa, IIb, IIIa 내지 IIIu의 치환 또는 비치환된 이미다졸린 또는 이미다졸리딘 리간드인

[0570] 화학식 A6의 촉매가 매우 특히 바람직하다.

[0571] 화학식 A6의 일반적 구조에 포함되는 매우 특히 바람직한 촉매는 하기 구조를 갖고, 이는 또한 "알트(ArIt) 촉

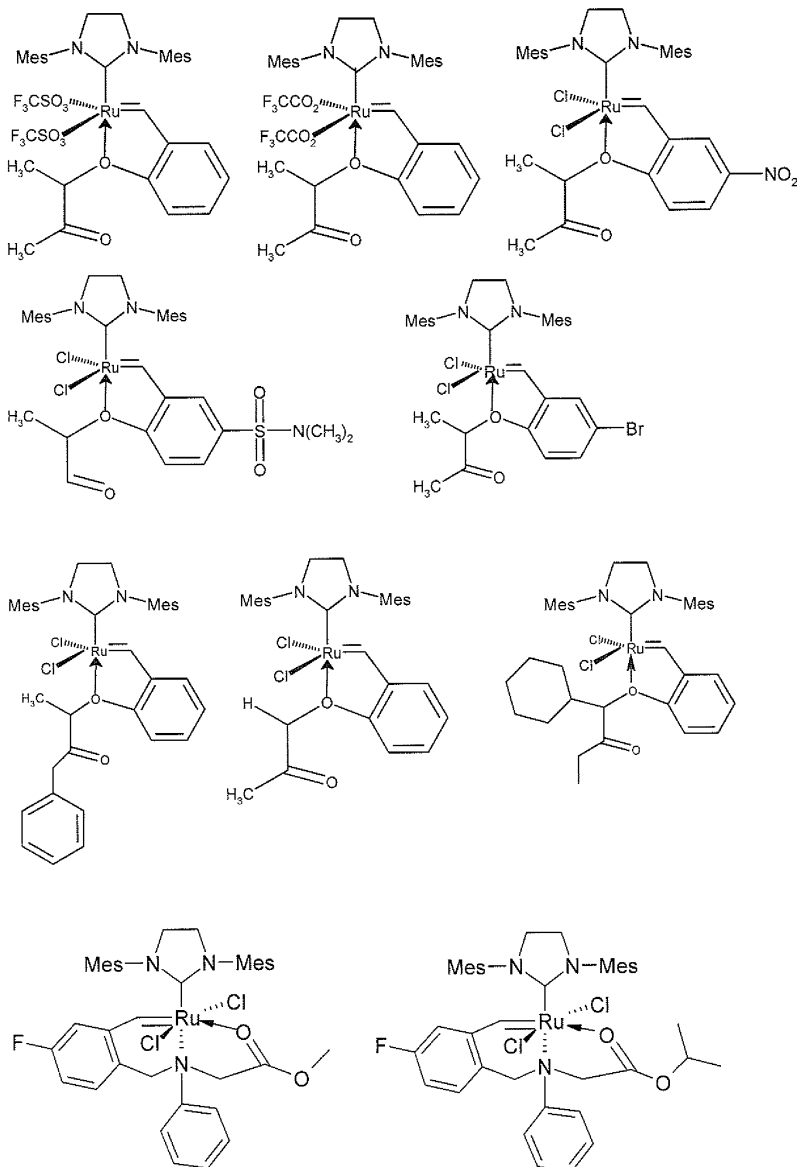
매"로서 언급된다.



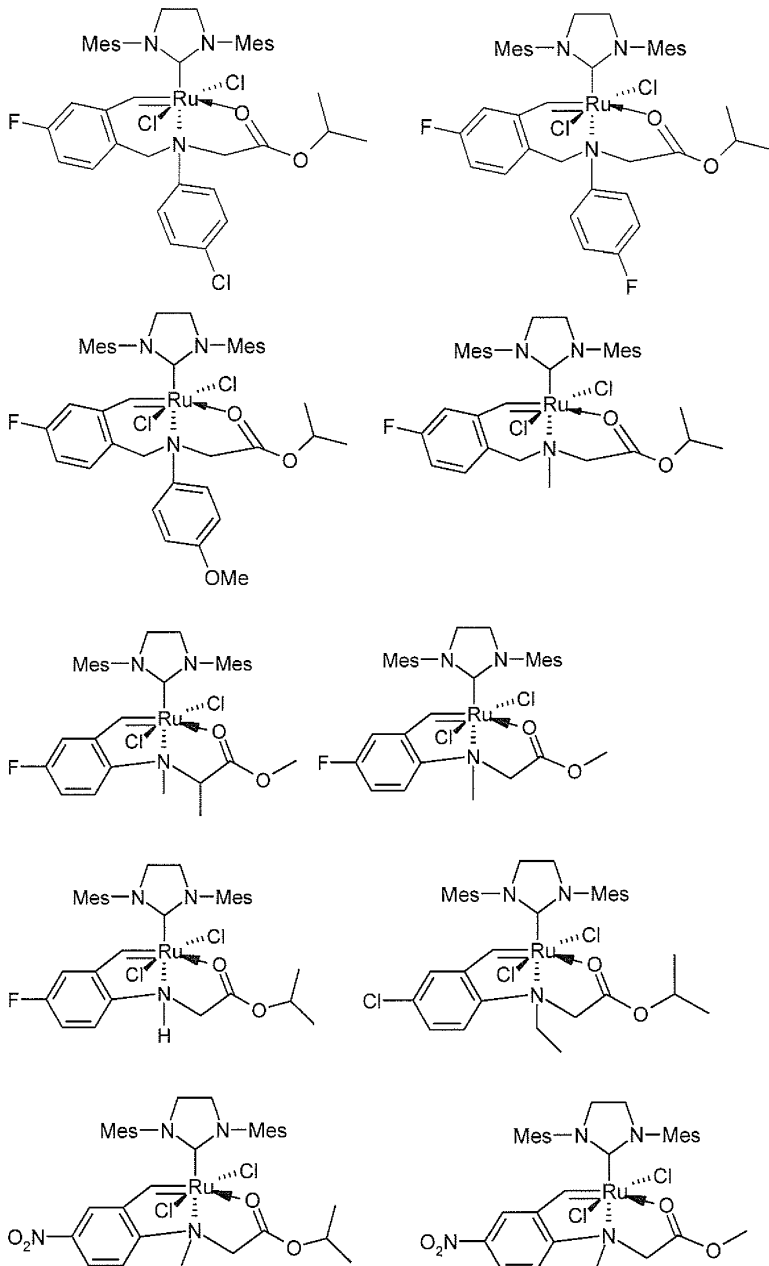
[0572]

[0573]

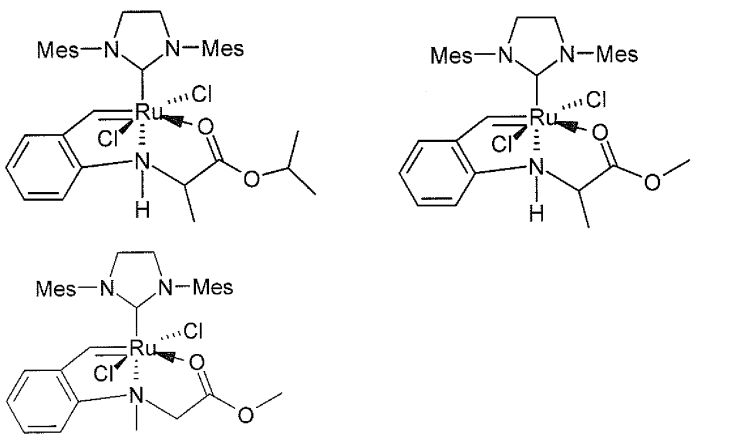
화학식 A6에 포함되는 추가의 적합한 촉매는 하기에 도시된 화학식을 가지며, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐이다. 이것이 하기 화학식에서 나타나지 않는 경우에도, 이중 결합 산소가 또한 착물 촉매의 중심 금속에 배위 (되물기(back-bite))될 수 있다.



[0574]



[0575]

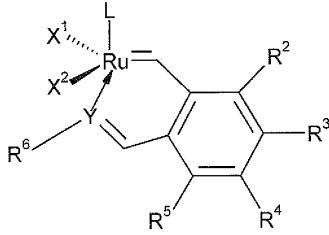


[0576]

[0577]

추가 실시양태에서는, 하기 화학식 A7의 촉매가 신규한 촉매 조성물의 제조에 사용될 수 있다.

[0578] <화학식 A7>



[0579]

[0580] 상기 식에서,

[0581] X^1 및 X^2 는 동일 또는 상이하고, 수소, 할로젠, 유사할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30} -알킬, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_3-C_{20} -알킬디케토네이트, C_6-C_{24} -아릴디케토네이트, C_1-C_{20} -카르복실레이트, C_1-C_{20} -알킬술포네이트, C_6-C_{24} -아릴술포네이트, C_1-C_{20} -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_1-C_{20} -알킬술폰닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술폰피닐을 의미하고,

[0582] L은 X^1 과 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있는 전자 공여 리간드이고,

[0583] Y는 NR 또는 PR, 바람직하게는 NR이고,

[0584] R^3 은 클로로, 플루오로, 브로모, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-OC(=O)R$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,

[0585] R^4 는 H, 할로젠, 니트로, 시아노, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-C(=S)R$, $-C(=S)SR$, $-C(=S)OR$, $-C(=S)N(R)_2$, $-S(=O)_2N(R)_2$, $-S(=O)_2R$ 또는 $-S(=O)R$ 이고,

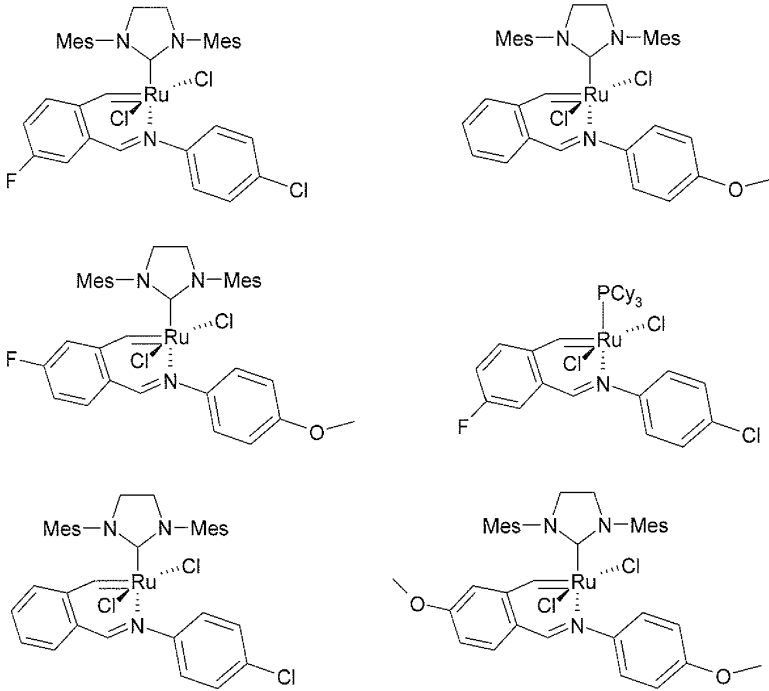
[0586] R^2 및 R^5 는 각각 H, 브로모 (Br), 아이오도 (I), C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, C_1-C_{20} 알킬티오, $-Si(R)_3$, $-O-Si(R)_3$, C_6-C_{20} 아릴옥시, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$ 또는 $-SO_2N(R)_2$ 이고,

[0587] R^6 은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로시클릭, C_2-C_{20} 헤테로아릴, $-C(=O)R$, $-C(=O)OR$, $-C(=O)N(R)_2$, $-SO_2N(R)_2$, $-N(SO_2-R)_2$, $-S(=O)R$ 또는 $-S(=O)_2R$ 이고,

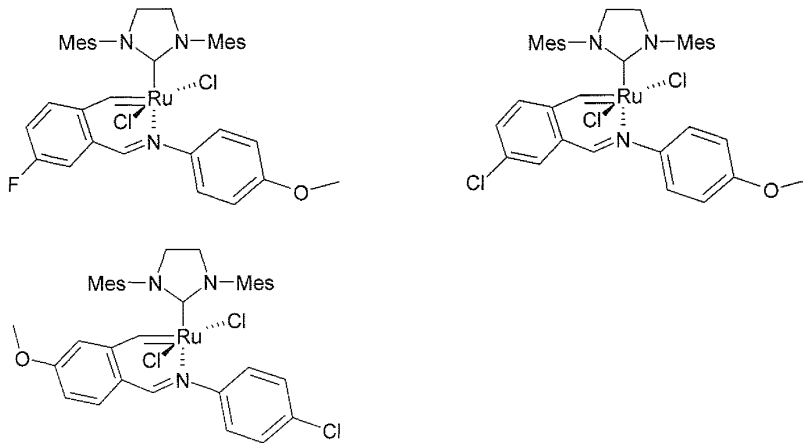
[0588] 여기서, 화학식 A7의 상기 모든 경우에,

[0589] R은 동일 또는 상이하고, H, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_2-C_{16} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_2-C_{24} -헤테로아릴을 의미하거나, 또는 2개의 치환기 R이 동일한 원자에 결합된 경우, 이러한 2개의 치환기 R은 또한 이들이 결합되어 있는 원자와 함께 포화 또는 불포화 시클릭 구조를 형성할 수 있다.

[0590] 하기 촉매가 화학식 A7에 포함되며, 이들이 신규한 촉매 조성물의 제조에 사용될 수 있다.



[0591]



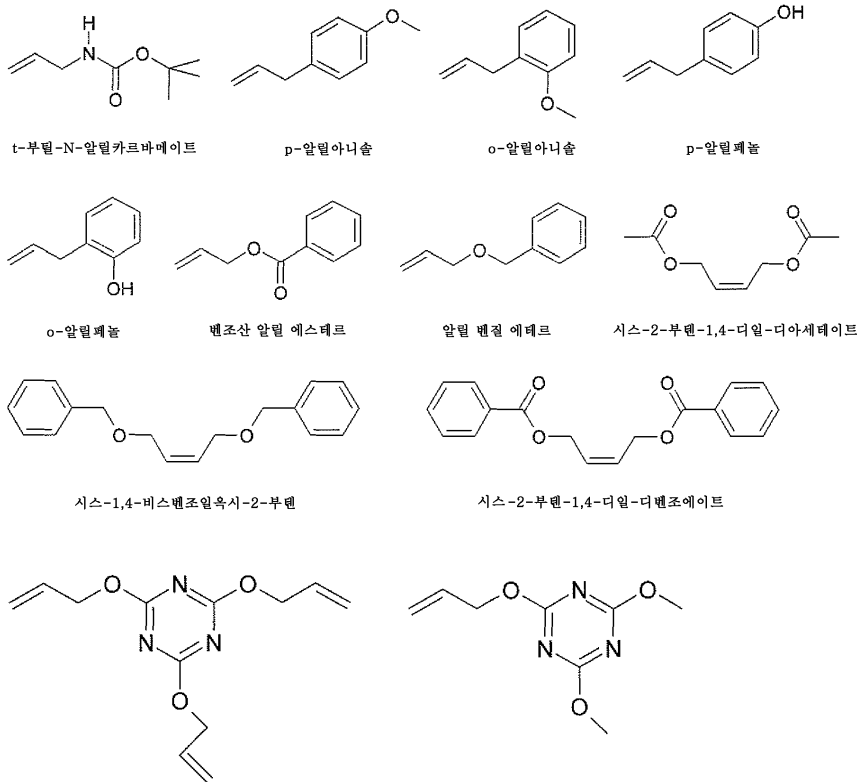
[0592]

[0593] 추가의 대안적 실시양태에서, 화학식 A에 따른 모든 촉매는 고정화된 형태로 사용될 수 있다. 고정화는 유리하계는, 지지체 물질의 표면에 대한 착물 촉매의 화학 결합에 의해 일어난다. 예를 들어, 하기에 도시된 바와 같은 화학식 (지지체-1), (지지체-2), (지지체-3), 또는 (지지체-4) (여기서, M, Y, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, n 및 E는 화학식 A에 대해 본원에서 상기에 나열된 모든 일반적인, 바람직한, 보다 바람직한, 특히 바람직한, 및 가장 바람직한 의미를 가질 수 있고, 여기서 "supp"는 지지체 물질을 나타냄)를 갖는 착물 촉매가 적합하다. 바람직하게는 지지체 물질은 거대분자 물질, 또는 실리카 겔을 나타낸다. 거대분자 물질로서는, 합성 중합체 또는 수지가 사용될 수 있고, 여기서 폴리에틸렌 글리콜, 폴리스티렌 또는 가교 폴리스티렌 (예를 들어, 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체 (PS-DVB))이 보다 더 바람직하다. 이러한 지지체 물질은, 예를 들어 하기에 도시된 화학식에서 나타난 바와 같은 리간드 L 또는 X¹에 대한 또는 치환기 R³ 또는 R⁴에 대한 공유 결합과 같은, 착물 촉매의 리간드 또는 치환기 중 하나에 대한 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 그의 표면 상에 포함한다.

직하계는 1 : (30 내지 450), 특히 1 : (30 내지 100)이다.

- [0605] 신규한 촉매 조성물의 제조는 사용되는 촉매를 불활성화시키지 않고 또한 임의의 다른 방식으로 수소화에 부정적인 영향을 주지 않는 적합한 용매 중에서 수행된다. 바람직한 용매는, 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산, 시클로헥산 및 클로로벤젠을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠 및 메틸 에틸 케톤이다.
- [0606] 신규한 촉매 조성물의 형성을 수행한 후에 수소를 반응 시스템에 도입한다.
- [0607] **본 발명의 방법의 단계 b):**
- [0608] 니트릴 고무의 수소화는, 니트릴 고무를 수소의 존재 하에 본 발명의 방법의 단계 a)에서 형성된 촉매 조성물과 접촉시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0609] 수소화는 바람직하게는 60℃ 내지 200℃, 바람직하게는 80℃ 내지 180℃, 가장 바람직하게는 100℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서, 및 0.5 MPa 내지 35 MPa, 보다 바람직하게는 3.0 MPa 내지 10 MPa 범위의 수소압에서 수행된다.
- [0610] 바람직하게는, 니트릴 고무의 수소화 시간은 10분 내지 24시간, 바람직하게는 15분 내지 20시간, 보다 바람직하게는 30분 내지 4시간, 보다 더 바람직하게는 1시간 내지 8시간, 가장 바람직하게는 1시간 내지 3시간이다.
- [0611] 단계 b)에서의 니트릴 고무에 대한 복분해 촉매의 양은 복분해 촉매의 성질 및 촉매 활성에 따라 달라진다. 단계 1에서 사용되는 촉매의 양은, 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 하여, 전형적으로 1 내지 1000 ppm의 귀금속, 바람직하게는 2 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm의 범위이다.
- [0612] 본 발명의 방법의 대안적 실시양태에서는, 복분해 반응 후에 신규한 촉매 조성물의 제조 및 후속 수소화가 수행될 수 있다. 이러한 대안적 방법 (이하에서는 또한 "탠덤 방법"으로서 언급됨)은 상기에 기재된 단계 a) 및 b) 전에 복분해 단계를 수행하는 것을 포함한다.
- [0613] 이는, 이러한 대안적 방법이, 먼저 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 니트릴 고무를 화학식 A의 착물 촉매와 접촉시킴으로써, 니트릴 고무를 복분해 반응에서 분자량 분해시키고, 이어서
- [0614] a) 복분해 반응 후에 얻어진 반응 혼합물 중에 존재하는 화학식 A의 착물 촉매를 상기에서 정의된 바와 같은 화학식 1 또는 2를 갖는 하나 이상의 조촉매와, 1 : (20 내지 550) 범위의 전이 금속 대 조촉매의 몰비로 접촉시킴으로써 본 발명에 따른 촉매 조성물을 제조하고, 그 후
- [0615] b) 신규한 촉매 조성물의 존재 하에 니트릴 고무를 수소화시키는 것
- [0616] 을 포함한다는 것을 의미한다.
- [0617] 이러한 대안적 방법은 복분해 단계에 의해 특정하게 조절될 수 있는 분자량을 갖는 수소화된 니트릴 고무의 제조를 가능하게 한다.
- [0618] **탠덤 방법의 복분해 단계:**
- [0619] 탠덤 방법의 제1 단계로서의 NBR 복분해는 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0620] 이러한 코-올레핀은 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₁₆-올레핀이다. 적합한 코-올레핀은, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 스티렌, 1-헥센 및 1-옥텐이다. 1-헥센 또는 1-옥텐을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0621] 대안적으로, 하기 코-올레핀이 사용될 수 있다.



[0622]

[0623] 코-올레핀이 액체인 경우 (예를 들어, 1-헥센의 경우와 같이), 코-올레핀의 양은 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 하여 바람직하게는 0.2 내지 20 중량%의 범위이다. 코-올레핀이 기체인 경우 (예를 들어, 에틸렌의 경우와 같이), 코-올레핀의 양은, 실온에서 반응 용기 내에 1×10^5 Pa 내지 1×10^7 Pa 범위의 압력, 바람직하게는 5.2×10^5 Pa 내지 4×10^6 Pa 범위의 압력이 확립되도록 선택된다.

[0624] 복분해 반응은 사용되는 촉매를 불활성화시키지 않고 또한 임의의 다른 방식으로 반응에 부정적인 영향을 주지 않는 적합한 용매 중에서 수행될 수 있다. 바람직한 용매는 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산, 시클로헥산 및 클로로벤젠을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠이다. 코-올레핀 자체가 용매로서 기능할 수 있는 경우 (예를 들어 1-헥센의 경우), 추가의 부가적인 용매의 첨가가 생략될 수 있다.

[0625] 본 발명에 따른 탠덤 방법에서 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 한 촉매의 양은 특정 착물 촉매의 성질 및 촉매 활성에 따라 달라진다. 사용되는 촉매의 양은, 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 하여, 통상적으로 1 내지 1000 ppm의 귀금속, 바람직하게는 2 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm이다.

[0626] 복분해의 반응 혼합물 중 사용되는 니트릴 고무의 농도는 중요하지 않지만, 반응이 반응 혼합물의 과도하게 높은 점도 및 관련된 혼합 문제에 의해 부정적인 영향을 받지 않는 것이 물론 보장되어야 한다. 반응 혼합물 중 NBR의 농도는, 총 반응 혼합물을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 범위이다.

[0627] 복분해적 분해는 통상적으로 10°C 내지 150°C 범위의 온도, 바람직하게는 20 내지 80°C 범위의 온도에서 수행된다.

[0628] 복분해 반응 시간은 많은 요인에 따라, 예를 들어 NBR의 유형, 촉매의 유형, 사용되는 촉매 농도 및 반응 온도에 따라 달라진다. 교차-복분해의 진행은 표준 분석 방법에 의해, 예를 들어 GPC 측정에 의해 또는 점도 측정에 의해 모니터링될 수 있다. 반응은 전형적으로 정상 조건 하에 약 15분 내지 6시간 동안 수행되도록 허용된다. 반응이 촉매의 불활성화에 의해 중단될 때까지 복분해 반응을 수행할 수도 있다.

[0629] 이러한 복분해 단계 후, 복분해 촉매를 함유하는 반응 혼합물을 취하여 화학식 1 또는 2를 갖는 조촉매와 접촉시킨다. 전형적으로 조촉매는, 바람직하게는 복분해가 수행되었던 동일한 용매 중에서, 간단히 반응 혼합물에

첨가된다.

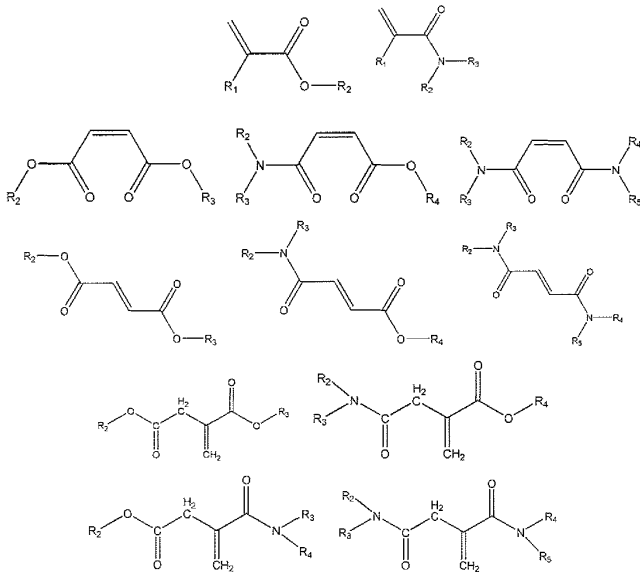
- [0630] 탠덤 방법에서의 복분해 후 신규한 촉매 조성물의 제조를 위해 적절한 온도는 또한, -20℃ 내지 160℃의 범위, 바람직하게는 20℃ 내지 80℃의 범위에서 선택될 수 있다. 비닐-기 함유 조촉매를 사용한 복분해 중단에 적합한 시간은 약 5분 내지 48시간의 범위이다. 바람직한 시간은 10분 내지 12시간의 범위이다.
- [0631] 니트릴 고무의 후속 수소화는 수소화 반응에 대해 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 수행될 수 있다.
- [0632] 본 발명의 한가지 주요 이점은, 사용되는 촉매 시스템이 매우 활성이어서, 최종 HNBR 생성물 중의 촉매 잔류물이 촉매 금속 제거 또는 재순환 단계를 완화시키기에 또는 심지어 불필요하게 하기에 충분히 낮을 수 있다는 사실에 있다.
- [0633] 그러나, 요망되는 한, 본 발명의 방법 동안 사용되는 촉매가 제거될 수 있다. 이러한 제거는, 예를 들어 EP-A-2 072 532 A1 및 EP-A-2 072 533 A1에 기재된 바와 같이 이온-교환 수지에 의해 수행될 수 있다. 수소화 반응 완료 후 얻어진 반응 혼합물을 취하여, 예를 들어 100℃에서 질소 하에 48시간 동안 이온-교환 수지로 처리하고, 이어서 저온 메탄올 중에서 침전시킬 수 있다.
- [0634] 본 발명의 목적상, 수소화는 출발 니트릴 고무 중에 존재하는 이중 결합의 50% 이상, 바람직하게는 70 내지 100%, 보다 바람직하게는 80 내지 100%; 보다 더 바람직하게는 90 내지 100%의 정도까지의 반응이다.
- [0635] 본 발명에 따른 수소화 완료 후, ASTM 표준 D 1646에 따라 측정시, 1 내지 130, 바람직하게는 10 내지 100 범위의 무니 점도 (ML1+4, 100℃에서)를 갖는 수소화된 니트릴 고무가 얻어진다. 이는 2000 내지 400000 g/mol 범위, 바람직하게는 20000 내지 200000 범위의 중량 평균 분자량 Mw에 상응한다. 얻어진 수소화된 니트릴 고무는 또한 1 내지 5 범위, 바람직하게는 1.5 내지 3 범위의 다분산도 PDI=Mw/Mn (여기서, Mw는 중량 평균 분자량이고, Mn은 수 평균 분자량임)을 갖는다.
- [0636] **니트릴 고무:**
- [0637] 본 발명의 방법에서 사용되는 니트릴 고무는 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴, 하나 이상의 공액 디엔, 및 요망되는 경우 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 공중합체 또는 삼원공중합체이다.
- [0638] 공액 디엔은 임의의 성질을 가질 수 있다. (C₄-C₆) 공액 디엔을 사용하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 매우 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 특별히 바람직하다.
- [0639] α, β -불포화 니트릴로서는, 임의의 공지된 α, β -불포화 니트릴, 바람직하게는 (C₃-C₅) α, β -불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0640] 따라서, 본 발명의 방법에서 사용되는 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체이다.
- [0641] 수소화된 니트릴 고무는, 공액 디엔 및 α, β -불포화 니트릴 이외에도, 당업계에 공지된 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체, 예를 들어, α, β -불포화 (바람직하게는 단일-불포화) 모노카르복실산, 이들의 에스테르 및 아미드, α, β -불포화 (바람직하게는 단일-불포화) 디카르복실산, 이들의 모노- 또는 디에스테르, 뿐만 아니라 상기 α, β -불포화 디카르복실산의 각각의 무수물 또는 아미드의 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0642] α, β -불포화 모노카르복실산으로서, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하게 사용된다.
- [0643] α, β -불포화 모노카르복실산의 에스테르, 특히 알킬 에스테르, 알콕시알킬 에스테르, 아릴 에스테르, 시클로알킬에스테르, 시아노알킬 에스테르, 히드록시알킬 에스테르, 및 플루오로알킬 에스테르가 사용될 수도 있다.
- [0644] 알킬 에스테르로서는, α, β -불포화 모노카르복실산의 C₁-C₁₈ 알킬 에스테르가 바람직하게 사용되고, 보다 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₁₈ 알킬 에스테르, 예컨대 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, tert.-부틸아크릴레이트, 2-에틸-헥실아크릴레이트, n-도데실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, tert.-부틸메타크릴레이트 및 2-에틸헥실-메타크릴레이트이다.
- [0645] 알콕시알킬 에스테르로서는, α, β -불포화 모노카르복실산의 C₂-C₁₈ 알콕시알킬 에스테르가 바람직하게

사용되고, 보다 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알콕시알킬에스테르, 예컨대 메톡시 메틸(메트)아크릴레이트, 메톡시 에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸(메트)아크릴레이트이다.

- [0646] 아릴 에스테르, 바람직하게는 C₆-C₁₄-아릴-, 보다 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴 에스테르, 가장 바람직하게는 상기 언급된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 아릴 에스테르가 사용될 수도 있다.
- [0647] 또 다른 실시양태에서는, 시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 C₅-C₁₂-, 보다 바람직하게는 C₆-C₁₂-시클로-알킬, 가장 바람직하게는 상기 언급된 시클로알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 사용된다.
- [0648] 시아노알킬 기 내에 2 내지 12개의 C 원자를 갖는 시아노알킬 에스테르, 특히 시아노알킬 아크릴레이트 또는 시아노알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 α-시아노에틸 아크릴레이트, β-시아노에틸 아크릴레이트 또는 시아노부틸 메타크릴레이트를 사용할 수도 있다.
- [0649] 또 다른 실시양태에서는, 히드록실알킬 기 내에 1 내지 12개의 C-원자를 갖는 히드록시알킬 에스테르, 특히 히드록시알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 3-히드록시프로필 아크릴레이트가 사용된다.
- [0650] 플루오로벤질 에스테르, 특히 플루오로벤질 아크릴레이트 또는 플루오로벤질 메타크릴레이트, 바람직하게는 트리플루오로에틸 아크릴레이트 및 테트라플루오로프로필 메타크릴레이트를 사용할 수도 있다. 치환된 아미노 기를 함유하는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 및 디에틸아미노에틸아크릴레이트가 사용될 수도 있다.
- [0651] α, β-불포화 카르복실산의 각종 다른 에스테르, 예컨대 폴리-에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, N-(2-히드록시메틸)아크릴아미드 또는 우레탄(메트)아크릴레이트가 사용될 수도 있다.
- [0652] 상기 언급된 모든 α, β-불포화 카르복실산의 에스테르의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- [0653] 그에 추가로, α, β-불포화 디카르복실산, 바람직하게는 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 시트라콘산 및 메사콘산이 사용될 수 있다.
- [0654] 또 다른 실시양태에서는, α, β-불포화 디카르복실산의 무수물, 바람직하게는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 및 메사콘산 무수물이 사용된다.
- [0655] 추가의 실시양태에서는, α, β-불포화 디카르복실산의 모노- 또는 디에스테르가 사용될 수 있다. 적합한 알킬 에스테르는, 예를 들어 C₁-C₁₀-알킬, 바람직하게는 에틸-, n-프로필-, 이소-프로필, n-부틸-, tert.-부틸, n-펜틸- 또는 n-헥실 모노- 또는 디에스테르이다. 적합한 알콕시알킬 에스테르는, 예를 들어 C₂-C₁₂ 알콕시알킬-, 바람직하게는 C₃-C₈-알콕시알킬 모노- 또는 디에스테르이다. 적합한 히드록시알킬 에스테르는, 예를 들어 C₁-C₁₂ 히드록시알킬-, 바람직하게는 C₂-C₈-히드록시알킬 모노- 또는 디에스테르이다. 적합한 시클로알킬 에스테르는, 예를 들어 C₅-C₁₂-시클로알킬-, 바람직하게는 C₆-C₁₂-시클로알킬 모노- 또는 디에스테르이다. 적합한 알킬시클로알킬 에스테르는, 예를 들어 C₆-C₁₂-알킬시클로알킬-, 바람직하게는 C₇-C₁₀-알킬시클로알킬 모노- 또는 디에스테르이다. 적합한 아릴 에스테르는, 예를 들어 C₆-C₁₄-아릴, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴 모노- 또는 디에스테르이다.
- [0656] α, β-에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체의 명시적 예는,
- [0657] · 말레산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노프로필 말레에이트, 및 모노 n-부틸 말레에이트;
- [0658] · 말레산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트, 및 모노시클로헵틸 말레에이트;
- [0659] · 말레산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 말레에이트, 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트;
- [0660] · 말레산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 말레에이트;

- [0661] · 말레산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 말레에이트;
- [0662] · 푸마르산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노프로필 푸마레이트, 및 모노 n-부틸 푸마레이트;
- [0663] · 푸마르산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레이트, 및 모노시클로헵틸 푸마레이트;
- [0664] · 푸마르산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 푸마레이트, 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트;
- [0665] · 푸마르산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 푸마레이트;
- [0666] · 푸마르산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 푸마레이트;
- [0667] · 시트라콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 시트라코네이트, 모노에틸 시트라코네이트, 모노프로필 시트라코네이트, 및 모노 n-부틸 시트라코네이트;
- [0668] · 시트라콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트, 및 모노시클로헵틸 시트라코네이트;
- [0669] · 시트라콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 시트라코네이트, 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트;
- [0670] · 시트라콘산 모노 아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 시트라코네이트;
- [0671] · 시트라콘산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 시트라코네이트;
- [0672] · 이타콘산 모노 알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 이타코네이트, 모노에틸 이타코네이트, 모노프로필 이타코네이트, 및 모노 n-부틸 이타코네이트;
- [0673] · 이타콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트, 및 모노시클로헵틸 이타코네이트;
- [0674] · 이타콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 이타코네이트, 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트;
- [0675] · 이타콘산 모노 아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 이타코네이트;
- [0676] · 이타콘산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 이타코네이트
- [0677] 를 포함한다.
- [0678] α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르 단량체로서는, 상기 명시적으로 언급된 모노 에스테르 단량체를 기재로 한, 그러나 산소 원자를 통해 C=O 기에 연결된 2개의 유기 기가 동일 또는 상이할 수 있는 유사한 디에스테르가 사용될 수 있다.
- [0679] 추가의 삼원단량체(termonomer)로서는, 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티롤, α -메틸스티롤 및 비닐피리딘, 뿐만 아니라 비-공액 디엔, 예컨대 4-시아노시클로헥센 및 4-비닐시클로헥센, 뿐만 아니라 알킨, 예컨대 1- 또는 2-부틴이 사용될 수 있다.

[0680] 하기에 도시된 화학식으로부터 선택된 삼원단량체가 특히 바람직하다.



[0681]

[0682] 상기 식에서,

[0683] R¹은 수소 또는 메틸 기이고,

[0684] R², R³, R⁴, R⁵는 동일 또는 상이하고, H, C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 알콕시알킬, 히드록시알킬, 에폭시알킬, 아릴, 헤테로아릴을 나타낼 수 있다.

[0685] 사용되는 NBR 중합체 중 공액 디엔 및 α, β-불포화 니트릴의 비율은 폭넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 공액 디엔 또는 공액 디엔들의 합계의 비율은, 전체 중합체를 기준으로 하여, 통상적으로 40 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 60 내지 85 중량%의 범위이다. α, β-불포화 니트릴 또는 α, β-불포화 니트릴들의 합계의 비율은, 전체 중합체를 기준으로 하여, 통상적으로 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 40 중량%이다. 각 경우에 단량체의 비율은 합계가 100 중량%이다. 추가의 단량체가, 전체 중합체를 기준으로 하여, 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우, 공액 디엔(들) 및/또는 α, β-불포화 니트릴(들)의 상응하는 비율은 추가의 단량체의 비율로 대체되며, 여기서 각 경우에 모든 단량체의 비율은 합계가 100 중량%이다.

[0686] 상기 언급된 단량체의 중합에 의한 니트라이트 고무의 제조는 적절하게 당업자에게 공지되어 있고, 문헌에 포괄적으로 기재되어 있다.

[0687] 본 발명의 목적상 사용가능한 니트릴 고무는 또한, 예를 들어 란세스 도이칠란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)의 페르부난(Perbunan)[®] 및 크리낙(Krynac)[®] 등급의 생성물 범위로부터의 생성물로서, 상업적으로 입수 가능하다.

[0688] 복분해에 사용되는 니트릴 고무는 30 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50 범위의 무니 점도 (ML1+4, 100°C에서)를 갖는다. 이는 150000 내지 500000 범위, 바람직하게는 180000 내지 400000 범위의 중량 평균 분자량 Mw에 상응한다. 또한, 사용되는 니트릴 고무는 2.0 내지 6.0 범위, 바람직하게는 2.0 내지 4.0 범위의 다분산도 PDI=Mw/Mn (여기서, Mw는 중량 평균 분자량이고, Mn은 수 평균 분자량임)을 갖는다. 무니 점도의 측정은 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행된다.

[0689] 루테늄 또는 오스뮴 기재의 촉매의 복분해 활성은, 촉매를 화학식 1의 비닐 화합물로 처리함으로써 억제되고, 그에 따라 수소화 후에 얻어진 수소화된 니트릴 고무의 분자량은 원래의 NBR 공급원료와 유사하고, 수소화 동안 추가로 감소되지 않는다. 한편 신규한 촉매 조성물의 수소화 활성은 단지 루테늄 또는 오스뮴 기재의 촉매의 존재 하에 수행된 상응하는 방법에 비해 명백히 더 높다.

[0690] 탠덤 방법에서는, 먼저 니트릴 고무를 코-올레핀의 부재 또는 존재 하에 하나 이상의 루테늄 또는 오스뮴 기재의 촉매를 사용하여 분해시킨다. 화학식 1의 비닐 화합물은 복분해를 특정 정도에서 중단시키기 위해 복분해

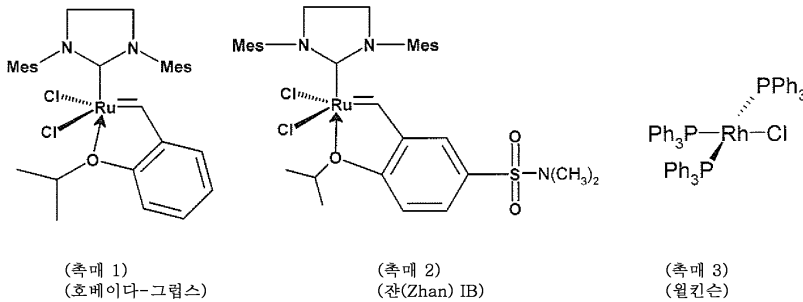
반응이 중단되거나 완료되었을 때 첨가되거나, 또는 이전에 첨가된다. 그 후, 수소 가스 도입에 의해 수소화를 수행하여 수소화된 니트릴 고무를 얻을 수 있다. 일련의 복분해, 촉매 조성물 형성 및 수소화에서, 복분해도가 완전히 조절될 수 있고, 최종 수소화된 니트릴 고무의 분자량이 요망되는 바에 따라 조정가능하다.

[0691] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 예시하지만, 이들 실시예에 의해 제한되도록 의도되지는 않으며, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 특정되지 않는 한 중량 기준이다.

[0692] **실시예:**

[0693] **실시예에서 사용된 촉매:**

[0694] 촉매 (1) 및 (2)는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich) 또는 스트렘 케미칼즈 인코포레이티드(Strem Chemicals Inc.)로부터 구입하였다. 촉매 (3)은 시안 카일리 컴파니(Xian Kaili Co., 중국)로부터 구입하였다. 이들 촉매의 구조를 하기에 나타내었으며, 여기서 "Mes"는 메시틸 (2,4,6-트리메틸페닐)을 의미하고, "Cy"는 시클로헥실을 의미한다.



[0695]

[0696] 이들 촉매는 하기 분자량을 갖는다.

촉매	분자량
	[g/mol]
(1)	626.62
(2)	733.75
(3)	925.22

[0697]

[0698] **실시예에서 사용된 니트릴 부타디엔 고무:**

[0699] 실시예에서 사용된 니트릴 부타디엔 고무는 란세스 도이칠란트 게엠베하로부터 상업적으로 입수가 가능한 것이고, 하기 표 1에 기재된 바와 같은 특성을 갖는다.

[0700] **표 1:**

사용된 니트릴 부타디엔 고무 (NBR)

NBR	아크릴로니트릴 함량 (중량%)	무니 점도 ML(1+4) 100°C	Mn	Mw	PDI
페르부난® 3431 VP	34	29	77,101	255,395	3.31
페르부난® 3430 F	34	32	78,930	199,479	2.53
크리낙® 3330 F	33	30	77,766	256,919	3.30
크리낙® X1.46*	33	45	106,357	289,134	2.72
NBR-5	34	34	73,711	243,671	3.31
NBR-6	34	34	74,698	249,935	3.35

[0701]

[0702] * 카르복실산 삼원단량체를 갖는 삼원공중합체, 삼원단량체 함량: 1 중량%

[0703] 비닐 에틸 에테르 (VEE)는 시그마-알드리치로부터 구입하였다.

[0704] **분석 시험:**

[0705] **GPC 시험:** 겔보기 분자량 Mn 및 Mw를, 워터스(Waters) 1515 고성능 액체 크로마토그래피 펌프, 워터스 717플러 스 오토샘플러, PL 겔 10 μm 혼합된 B 컬럼 및 워터스 2414 RI 검출기가 장착된 워터스 GPC 시스템에 의해 측정

하였다. GPC 시험은 용리액으로서 THF를 사용하여 1 mL/min의 유량으로 40℃에서 수행하였고, GPC 컬럼을 폭좁은 PS 표준 샘플을 사용하여 보정하였다.

[0706] **FT-IR 시험:** 수소화 반응 전, 반응 동안 및 반응 후의 니트릴 고무의 스펙트럼을 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 스펙트럼 100 FT-IR 분광측정계 상에서 기록하였다. MCB 중 니트릴 부타디엔 고무의 용액을 KBr 디스크 상에서 캐스팅하고, 건조시켜 시험용 필름을 형성하였다. 수소화 전환율을 ASTM D 5670-95 방법에 따라 FT-IR 분석에 의해 측정하였다.

[0707] **약어:**

- [0708] phr: 고무 100 당 (중량)
- [0709] rpm: 분 당 회전
- [0710] Mn: 수-평균 분자량
- [0711] Mw: 중량-평균 분자량
- [0712] PDI: 다분산 지수 (Mw/Mn으로서 정의됨)
- [0713] PPh₃: 트리페닐포스핀
- [0714] MCB: 모노클로로벤젠
- [0715] VEE: 비닐 에틸 에테르
- [0716] RT: 실온 (22+/-2℃)

[0717] **실시예 1: (비교 실시예, 촉매 (3) 사용)**

[0718] 282 g MCB 중 18 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] 3431VP 농도: 6 wt%)을 600 mL 파르(Parr) 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 120℃로 가열하였다. 윌킨슨 촉매 (15 mg) 및 PPh₃ (18 mg)을 추가의 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시키고, 이어서 반응기에 첨가하였다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. 5시간의 수소화 후, 수소화도는 90.3%에 도달하였고, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 압력을 해제하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=76,286, Mw=260,572, PDI=3.42였다.

[0719] **실시예 2: (비교 실시예, 전처리 없이 촉매 (2) 사용)**

[0720] 291 g MCB 중 9 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] 3431VP 농도: 3 wt%)을 600 mL 파르 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 120℃로 가열하였다. 촉매 (2) (9 mg)를 추가의 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시키고, 이어서 반응기에 첨가하였다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. 4시간의 수소화 후, 수소화도는 98.6%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=5,560, Mw=14,407, PDI=2.59였다.

[0721] **실시예 3: (비교 실시예, 전처리 없이 촉매 (2) 사용)**

[0722] 282 g MCB 중 18 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] 3431VP 농도: 6 wt%)을 600 mL 파르 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 120℃로 가열하였다. 촉매 (2) (18 mg)를 추가의 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시키고, 이어서 반응기에 첨가하였다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. 18시간의 수소화 후, 수소화도는 92.6%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=10,103, Mw=19,964, PDI=1.98이었다.

[0723] **실시예 4: (본 발명의 실시예; 페르부난[®] 3431VP; 촉매 (2) 및 VEE 전처리)**

[0724] 촉매 (2) (18 mg)를 플라스크 내에서 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시켰다. 비닐 에틸 에테르를 플라스크에 주입하고, 용액을 12시간 동안 교반하였다. 282 g MCB 중 18 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] VP3431VP 농도: 6 wt%)을 600 mL 파르 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 120℃로 가열하였다. 플라스크 내의 촉매 용액을 시린지를 통해 반응기로 옮겼다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속

도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. 2 시간의 수소화 후, 수소화도는 99%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn= 74,495, Mw=229,568, PDI=3.08 이었다.

[0725] **실시예 5:** (본 발명의 실시예; 페르부난[®] 3431VP; 촉매 (2) 및 VEE 전처리)

[0726] 촉매 (2) (9 mg)를 플라스크 내에서 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시켰다. 비닐 에틸 에테르 (100 μ l)를 플라스크에 주입하고, 용액을 12시간 동안 교반하였다. 282 g MCB 중 18 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] 3431VP 농도: 6 wt%)을 600 mL 파르 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 120°C로 가열하였다. 플라스크 내의 촉매 용액을 시린지를 통해 반응기로 옮겼다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. 4시간의 수소화 후, 수소화도는 95%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=71,220, Mw=224,342, PDI=3.15였다.

[0727] **실시예 6:** (본 발명의 실시예; 크리낙[®] 3330 F; 촉매 (2) 및 VEE 전처리)

[0728] NBR 공급원료가 크리낙[®] 3330 F인 것을 제외하고는, 모든 조건 및 작업이 실시예 5에서와 동일하였다. 4시간에 수소화도는 96%였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=78,125, Mw=256,043, PDI=3.28이었다.

[0729] **실시예 7:** (본 발명의 실시예; 페르부난[®] 3430 F; 촉매 (2) 및 VEE 전처리)

[0730] NBR 공급원료가 페르부난[®] 3430 F인 것을 제외하고는, 모든 조건 및 작업이 실시예 5에서와 동일하였다. 4시간에 수소화도는 99%였다. 최종 분자량 및 분포는, Mn=78,514, Mw=222,813, PDI=2.84였다.

[0731] **실시예 8:** (본 발명의 실시예; 크리낙[®] X146; 촉매 (2) 및 VEE 전처리)

[0732] 촉매 (2)의 적용량이 18 mg이고, 수소압이 6.895 MPa이고, 사용된 NBR이 크리낙[®] X1.46인 것을 제외하고는, 모든 조건 및 작업이 실시예 5에서와 동일하였다. 3시간에 수소화도는 98%였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=107,058, Mw=261,844, PDI=2.44였다.

[0733] **실시예 9:** (본 발명의 실시예; 페르부난[®] 3431VP; 촉매 (1) 및 VEE 전처리)

[0734] 촉매 (1)을 사용 (9 mg)한 것을 제외하고는, 모든 조건 및 작업이 실시예 5에서와 동일하였다. 3시간에 수소화도는 97%였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=77473, Mw=219498, PDI=2.83이었다.

[0735] 실시예 1 내지 9에 대한 조건 및 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0736] 이러한 표 2에서, 비교 실시예는 별표로 표시하였다. 이에 추가로, 약어 P3431VP는 페르부난[®] 3431VP를 나타내고, K3330 F는 크리낙[®] 3330F를 나타내고, P3430F는 페르부난[®] 3430F를 나타내고, K X 1.46은 크리낙[®] X1.46을 나타낸다. 단지 비교를 위해, 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량 뿐만 아니라 PDI를, 이후에 실시예 1 내지 9에서 수소화되는 출발 니트릴 고무와 관련하여 표 2의 저부에 포함시켰다.

표 2:

Ex	NBR	양 [g]	[g]	no.	[mg]	[mmol]	유형	주쇄대		추대 에 대한 주쇄대의 분비	전체적인 시간 [h]	수소화		HNBR				
								[mg]	[mmol]			시간 [h]	수소화도 [%]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI		
1*	P 3431 VP	18	282 + 22	(3)	15	0.0162	PPh ₃	18	-	-	0	5	90.3	76,286	260,572	3.42		
2*	P 3431 VP	9	291 + 22	(2)	9	0.0123	-	-	-	0	4	98.6	5,560	14,407	2.59			
3*	P 3431 VP	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	-	-	-	0	18	92.6	10,103	19,964	1.98			
4	P 3431 VP	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	VEE	75	1.04	42.4	12	2	99	74,495	229,568	3.08		
5	P 3431 VP	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	VEE	75	1.04	42.4	12	4	95	71,220	224,342	3.15		
6	K 3330 F	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	VEE	75	1.04	42.4	12	4	96	78,125	256,043	3.28		
7	P 3430 F	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	VEE	75	1.04	42.4	12	4	99	78,514	222,813	2.84		
8	K X146	18	282 + 22	(2)	18	0.0246	VEE	75	1.04	42.4	12	3	98	107,058	261,844	2.44		
9	P 3431 VP	18	282 + 22	(1)	9	0.0144	VEE	75	1.04	72.4	12	3	97	77,473	219,498	2.83		
	P 3431 VP														NBR			
	P 3430 F															77,101	255,395	3.31
	K 3330 F															78,930	199,479	2.53
	K X146															77,766	256,919	3.30
																106,357	289,134	2.72

실시에 1 내지 9 (수소화 온도: 모든 실시예에서 120°C; 압력: 실시에 8 (6.895 MPa)을 제외한 모든 실시예에서 4.137 MPa)

실시에 10: (본 발명의 실시예, 페르부난[®] 3431VP; 촉매 (2); 복분해 및 후속 수소화)

282 g MCB 중 18 g 페르부난[®] 3431VP의 용액 (페르부난[®] 3431VP 농도: 6 wt%)을 600 mL 파르 오토클레이브에서 30분 동안 질소로 버블링하였다. 촉매 (2) (9 mg)를 실온에서 22 g의 탈기된 MCB 중에 용해시키고, 이어서 반응기에 첨가하였다. 복분해를 실온에서 1시간 동안 수행하였다. 이어서, 0.5 mL의 VEE를 오토클레이브에 첨가하였다. 10분 동안 교반한 후, 샘플을 GPC 분석을 위해 반응기로부터 취하였다. 오토클레이브의 온도를 120 °C로 상승시켰다. 이어서, 수소 기체를 오토클레이브에 도입하였다. 수소화를 4.137 MPa의 수소압 및 800 rpm의 교반 속도 하에 수행하였다. FT-IR 분석을 위해 간격을 두고 반응기로부터 샘플을 취하여 수소화도를 측정하였다. VEE의 첨가 후 분자량 및 PDI는, Mn=54,262, Mw=141,533, PDI=2.61이었다. 3시간의 수소화 후, 수소화도는 99%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=56,391, Mw=140,641, PDI=2.49였다.

실시에 11: (본 발명의 실시예, 페르부난[®] 3431VP; 촉매 (2); 복분해 및 후속 수소화)

복분해를 2시간 동안 수행한 것을 제외하고는, 모든 조건 및 작업이 실시에 10에서와 동일하였다. VEE의 첨가

후 분자량 및 PDI는, Mn=41,534, Mw=95,791, PDI=2.31이었다. 3시간의 수소화 후, 수소화도는 99%에 도달하였다. 최종 분자량 및 PDI는, Mn=46,540, Mw=105,983, PDI=2.28이었다.

[0743] 실시예 10 및 11에 대한 조건 및 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0744] 표 3:

Ex	촉매 (2)	NBR + 촉매를 용해시키기 위한 MCB	단개 1: 복분해	조촉매	촉매에 의한 조촉매의 분비	20°C에서의 전처리 시간	HNBR				수소화도 [%]				
							Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI						
10	18	9	0.0123	282+22	1	VEE	375	5.20	424.1	10	복분해 및 VEE 첨가 후	54,262	141,533	2.61	-
11	18	9	0.0123	282+22	2	VEE	375	5.20	424.1	10	복분해 및 VEE 첨가 후 수소화 후	46,540	105,983	2.28	99

실시예 10 및 11에 대한 반응 조건 및 결과
(수소화 압력: 4.137 MPa, 수소화 온도: 120°C, 수소화 시간: 3 h)

[0745]

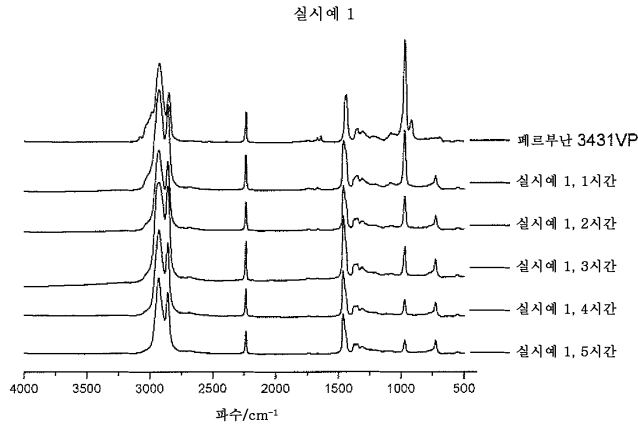
[0746]

실시예는, HNBR이, 전처리된 Ru 기체의 복분해 촉매의 존재 하에 (여기서, 촉매의 전처리는 수소 첨가 전에 반응 혼합물 중에서 계내에서 복분해 반응에 따라 또는 그와 별도로 수행됨) NBR의 수소화에 의해 제조될 수 있음을 보여준다. 촉매의 복분해 활성은 전처리 방법에 의해 조절되고, 따라서 본 발명에 따른 전처리 방법에 의해 얻어진 수소화된 니트릴 고무의 분자량은 원래의 NBR 공급원료와 유사하다. 놀랍게도, 촉매와 조촉매를 접촉시킴으로써 얻어진 조성물은 전처리되지 않은 동일한 촉매에 비해 니트릴 고무의 수소화에서 더 높은 수소화 활성을 나타내었다. 이는, 실시예 3과 실시예 4 및 5의 비교로부터 알 수 있다. 실시예 3에서, 전처리되지 않은 촉매 (2)를 사용한 수소화에서는 18시간 후에 92.6%의 수소화도가 얻어졌으나, 본 발명에 따라 전처리된 촉매 (2)를 사용한 실시예 4 및 5 둘 다에서는 각각 단지 2 또는 4시간의 수소화 시간 후에 각각 99% 및 95%의 수소화도가 얻어졌다.

도면

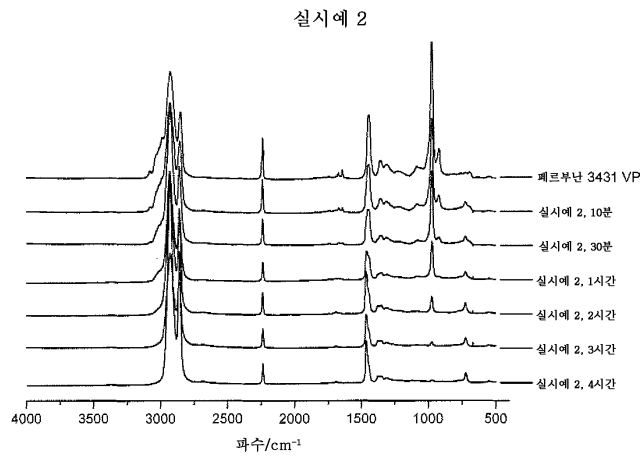
도면1

실시예 1에서의 수소화 전 및 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



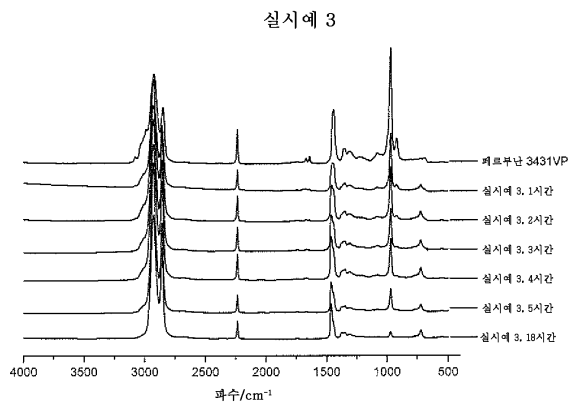
도면2

실시예 2에서의 수소화 전 및 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



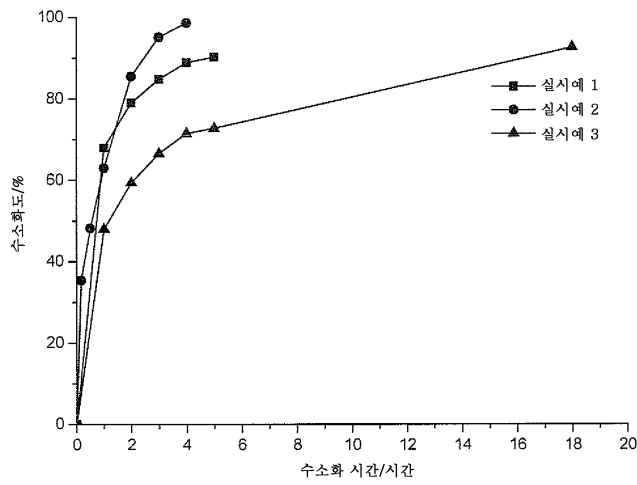
도면3

실시예 3에서의 수소화 전 및 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



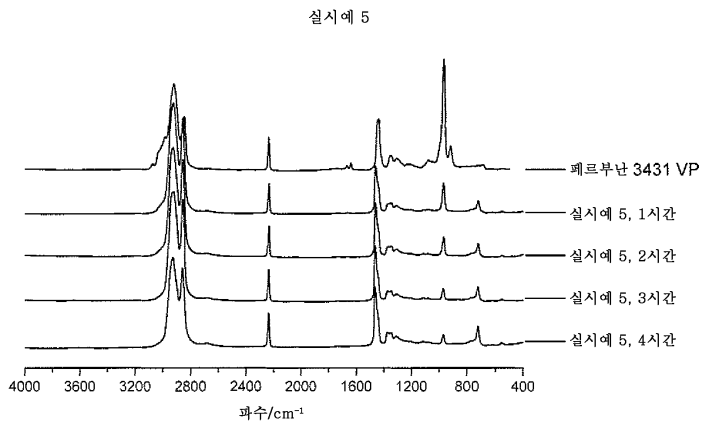
도면4

실시에 1 내지 3에서의 수소화 방법 전 및 수소화 방법 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도



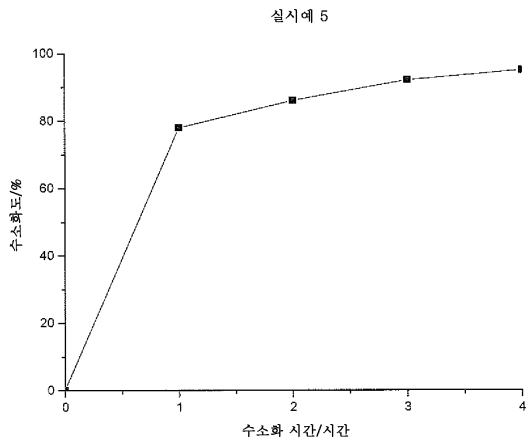
도면5

실시에 5에서의 수소화 전 및 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



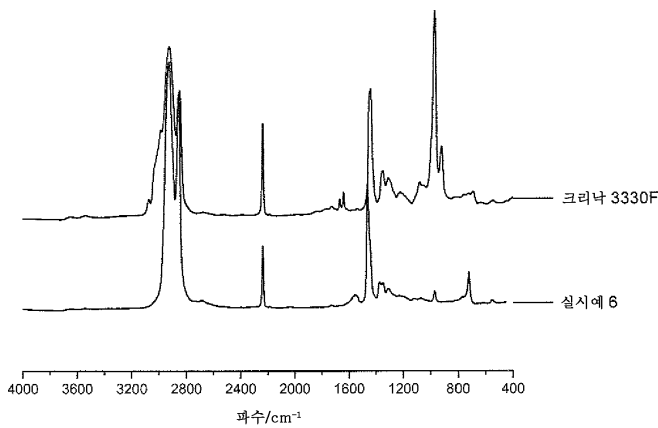
도면6

실시예 5에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도



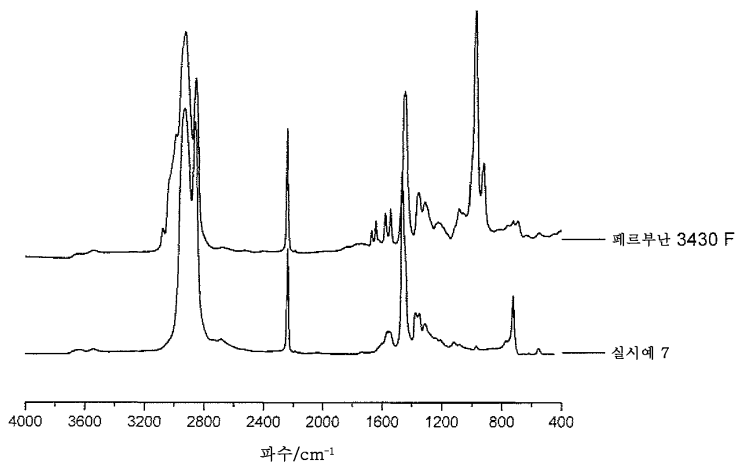
도면7

실시예 6에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



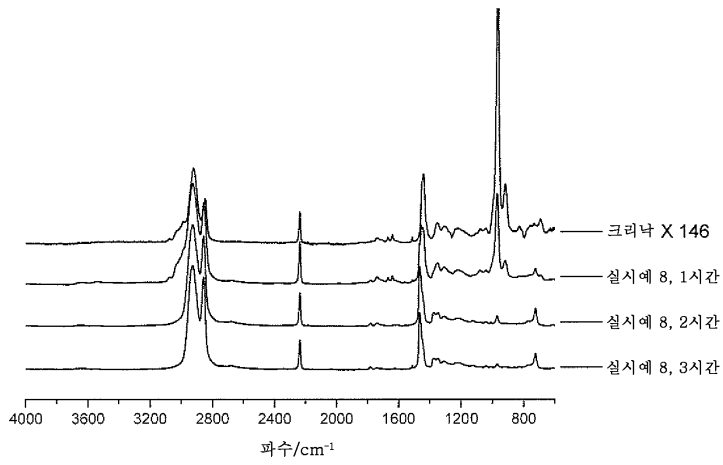
도면8

실시예 7에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



도면9

실시예 8에서의 수소화 전과 후 (H)NBR 샘플의 FT-IR 스펙트럼



도면10

실시예 8에서의 수소화 동안 (H)NBR 샘플의 수소화도

